# Über Silicium = Stickstoff = Wasserstoff=Verbindungen.

von
Emil Lay

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

# Über Silicium = Stickstoff = Wasserstoff=Verbindungen.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
**Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
**Diplom-Ingenieur Emil Lay**
aus Weidenthal (Rheinpfalz.)

Referent: **Prof. Dr. W. Muthmann**

Korreferent: **Prof. Dr. G. Schultz**

Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1910

---

München 1910
Leopold-Buchdruckerei Hohenzollernstr. 23

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0079

Die Literatur der Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen vermag uns zur Zeit kein einheitliches und klares Bild von diesen Körpern vor Augen zu führen, eine Tatsache, die wohl zum größten Teil in der Natur sowie Darstellungsweise der letzteren ihre Begründung findet. Denn nicht nur sie selbst sind empfindlich gegen Feuchtigkeit und bei höherer Temperatur gegen Sauerstoff, sondern bei vielen sind dies auch die Ausgangsmaterialien, sodaß bei der umständlichen und manchmal recht lang währenden Operation ihrer Darstellung eine teilweise Zersetzung recht schwer zu vermeiden ist. Die erhaltenen Körper sind amorphe Pulver von wechselndem Reinheitsgrad, bei denen die gewöhnlichen chemischen Reinigungsmittel wie Auswaschen, Krystallisation und Sublimation nicht angewendet werden können. So kommt es, daß man nur wenige Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen als gut charakterisierte Körper betrachten kann.

Die ältesten Versuche, Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen herzustellen, gingen von den Halogenverbindungen des Siliciums, besonders dem schon längst bekannten Siliciumtetrachlorid und Siliciumchloroform einerseits und dem Ammoniak andererseits aus.

M. Persoz[1]) (1830) war der erste, der bei seinen Studien, verschiedene Metallchloride bezüglich

1) Ann. Chem. Phys. 44. 316

des Verhaltens gegenüber Ammoniak zu untersuchen, Siliciumtetrachlorid der Einwirkung des Ammoniaks unterwarf. Er erhielt eine weiche, feuerbeständige Masse, die mit Wasser in Ammoniak und Kieselsäure zersetzt wurde, und der er die Formel $Si\ Cl_4\ 6\ N\ H_3$ zuschrieb. Es verdient besondere Beachtung, daß dieser Autor damals schon die Formel für das Reaktionsprodukt, die später wiederholt angezweifelt wurde, richtig aufstellte.

H. Sainte-Claire Deville und Wöhler [1]) (1857) sättigten $Si\ Cl_4$ sowie $Si\ H\ Cl_3$ mit Ammoniak und erhielten unter starker Wärmeentwicklung einen weissen pulverigen Körper, den sie für ein Gemenge von Salmiak und eine Verbindung des Chlorids mit Ammoniak betrachteten. Durch Erhitzen im heftigen Koksfeuer stellten sie daraus eine lockere, leichte Masse dar, welche die Schmelztemperatur des Nickels ohne Zersetzung vertragen konnte, und durch Glühen an der Luft, sowie durch Kochen mit kaustischen Alcalilösungen nicht verändert wurde. Diese Masse hielten sie für eine Silicium-Stickstoff-Verbindung. Mennige reduzierte sie unter Feuererscheinung zum metallischen Blei. Mit Pottasche erhitzt, entstand ein Gemenge von kieselsaurem und cyansaurem Kali, bei Ueberschuß des Stickstoff-Siliciums Cyankali. Fluß-Säure löste sie langsam auf. Diese Angaben sind sehr unzureichend, da sie nicht einmal die Formel für den beschriebenen Körper enthalten.

L. Gattermann [2]) (1889) will durch Einwirkung von Ammoniak auf $Si\ Cl_4$ ein Diimid erhalten haben, bei dem er die Wahl läßt zwischen

$$\begin{matrix} =NH & & \equiv N \\ Si & \text{und} & Si \\ =NH & & -NH_2 \end{matrix}$$

1) Ber. 22. 194.
2) Compt. rend. 89.644

Er stellte weiter die Möglichkeit in Aussicht, durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumchloroform die Siliciumblausäure Si N H erhalten zu können. Die Darstellung dieses Körpers gelang ihm selbst nicht, wohl aber wurde dieser Körper von anderer Seite später dargestellt, wie weiter unten angegeben werden soll. Da Gattermann nichts Näheres über die Darstellung und Eigenschaften des angeblich erhaltenen Diimids anführt, erscheinen diese Angaben sehr rätselhaft.

Schützenberger [1]) (1879) erhitzte das durch Einwirkung von Ammoniak auf $SiCl_4$ unter Wärme- und Gasentwicklung entstandene Produkt im Wasserstoffstrom auf dunkle Rotglut und erhielt einen Körper, dem er die complizierte Formel $Si_8N_{10}Cl_3H$ gab. Indem er diesen Körper sehr lange auf Rotglut im Ammoniakgas erhitzte, entstand daraus ein chlorfreies Produkt von der Zusammensetzung $Si_2N_3H$, das von kaltem Wasser nicht angegriffen wurde und sich schwieriger in Aetzalkalien löste wie das chlorhaltige Produkt.

M. Besson [2]) (1889) konnte zur Bestätigung von Persoz's Angaben für $SiCl_4 6 NH_3$ dadurch gelangen, daß er das Volumen an Ammoniakmass, das eine gewogene Menge $SiCl_4$ bis zur Sättigung absorbierte.

Felix Lengfeld [3]) (1899) benützte bei der Einwirkung von Ammoniak auf $SiCl_4$ wasserfreies Benzol als Lösungsmittel und vollführte alle Operationen in einer trocknen Stickstoffatmosphäre. Bei niederer Temperatur will er einen Körper von der Zusammensetzung $SiCl_4 8 NH_3$ bei höherer Temperatur einen solchen von $SiCl_4 H6 N_3$ erhalten

1) Compt. rend. 89. 644
2) Compt. rend. 110. 240 (1890)
3) Am. Chem. Journ. 21. 531
J. B. 1894. 546
C—B. 1899 II. 173

haben. Beide Körper betrachtete er als Gemenge von $Si(NH_2)_4$ bezw. $Si(NH)_2$ mit $NH_4Cl$.

Vigouroux und Hugot[1]) (1903) liessen Ammoniak auf $SiCl_4$ bei $-50°$ einwirken und erhielten durch Auswaschen des Niederschlags mit flüssigem Ammoniak unter Benutzung eines Glaswollfilters zum ersten Male in reinem einwandfreien Zustand des Siliciumtetramid $Si(NH_2)_4$, als weißes amorphes, nur unterhalb $0°$ beständiges Pulver, das unlöslich in flüssigem Ammoniak von Wasser im Sinne der Gleichung:

$$Si(NH_2)_4 + 2H_2O = SiO_2 + 4NH_3$$

zersetzt wurde. Oberhalb $0°$ zerfiel es in Ammoniak und Siliciumdiimid. Bei $120°$ (im Vakuum bereits vor $100°$) war die Zersetzung beendigt. Das Diimid ist ein amorphes, sehr beständiges Pulver, das durch Wasser ebenfalls in Kieselsäure und Ammoniak zersetzt wurde.

M. Blix und W. Wirbelauer[2]) behandelten in dem Apparat von Stock und Blix[3]) $SiCl_4$ 6 $NH_3$ unter Druck bei $80-90°$ mit fl. Ammoniak und gelangten so zu dem Siliciumdiimid $Si(NH)_2$. Nach 24—28stündigem Erwärmen im Vakuum auf $60°$ verlor das Diimid kein Ammoniak mehr. Mit Salzsäure erhielten sie ein Additionsprodukt von der Formel $Si(NH.HCl)_2$, durch welches Verhalten das Diimid basischen Charakter verrät. Beim Erhitzen in einem indifferenten Gase wie Stickstoff auf $900°$ erhielten sie aus dem Diimid unter Ammoniakabspaltung das Silicium-Stickstoff-Imid $Si_2N_3H$ als geruch- und geschmackloses, rein weißes Pulver, das von Wasser nicht verändert, dagegen

1) Compt. rend. 136. 1670
C.—B. 1903 II. 414

2) Ber. d. d. Chem. G. 36. 4227
C—B 1904 I 248

3) Ber. d. d. Chem. G. 34. 3042
C. B. 1900 II. 1035

von siedendem Alkali in Kieselsäure und Ammoniak gespalten wurde. Beim Erhitzen auf 12—1400° ging es in ein wasserstofffreies Produkt, nämlich $Si_3N_4$ über. Die Darstellung des letzteren gelang den Autoren dagegen nur einmal.

Blix und Wirbelauer[1]) stellten das Diimid noch auf anderen Wegen her, nämlich einmal durch Erhitzen von Silikosulfoharnstoff mit saurem Ammonsulfid, das anderemal durch Einwirkung von fl. Ammoniak auf Siliciumsulfid $Si S_2$ bezw. Siliciumchloridsulfid $Si S Cl_2$; das auf diese Weise dargestellte Diimid war nie schwefelfrei.

Ruff und Albert[2]) (1905) gelang es, die von Gattermann schon im Jahre 1884 in Aussicht gestellte Silikoblausäure herzustellen, indem sie Siliciumchloroformdämpfe und Ammoniak, beide mit Wasserstoff stark verdünnt, bei — 15 bis 20° aufeinander einwirken ließen. Diese starke Verdünnung durch indifferentes Gas erwies sich als erforderlich zur Mässigung der Reaktion, die sich sonst unter Feuererscheinung und teilweiser Zersetzung des Reaktionsprodukts vollziehen würde. Es resultierte zunächst ein stark reduzierendes Rohprodukt von der Zusammensetzung $Si N H . 3 NH_4Cl 0{,}2 N H_3$. Von dem Ammoniak konnte dieses Rohprodukt nicht vollständig befreit werden, ohne daß das Siliciumstickstoffhydrür sich nach der Gleichung:

$$Si N H + N H_3 = Si (N H)_2 + H_2$$

zersetzte.

Bei dem Versuch, das Ammoniak bei 100° im Vakuum zu entfernen, trat daher immer Wasserstoff auf. Die Umsetzung zwischen Siliciumchloroform und Ammoniak verläuft etwa nach der Gleichung:

1) Ber. d. d. Chem. G. 36. 4220
C—B 1904 I. 248
2) Ber. d. d. Chem. G. 38. 2222—43
C—B. 1905 II 382

$$Si\,H\,Cl_3 + 4\,N\,H_3 = Si\,N\,H + 3\,N\,H_4\,Cl,$$

wobei völlige Annalogie zu herrschen scheint wie bei der Umsetzung des Siliciumchloroforms mit Wasser zu Silikoameisensäureanhydrit und H Cl. Durch Auswaschen des Rohprodukts mit fl. Ammoniak konnte das Siliciumstickstoffhydrür ziemlich rein erhalten werden als ein weißes, ätzend schmekkendes Pulver, das durch Wasser und Natronlauge unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wurde und alle die reduzierenden Eigenschaften des Silikoameisensäureanhydrits zeigte.

Beim Erhitzen auf 300° unter vermindertem Druck (40 mm) im Wasserstoffstrom ließ sich der größte Teil des Chlorammoniums entfernen, jedoch nicht, ohne daß gleichzeitig ein Teil des Si N H unzersetzt mitsublimierte und der Rückstand in Folge teilweiser Reaktion mit der Salzsäure des Chlorammoniums unter Ammoniakverlust und Bildung von Siliciumdiimid eine andere Zusammensetzung annahm.

Diese merkwürdige Sublimierbarkeit des Si N H kommt eigentümlicher Weise keiner anderen Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung mehr zu.

Endlich möge eine von Thitherley [1]) erhaltene Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindung angeführt sein. Durch Erhitzen von amorpher geglühter Kieselsäure mit Natrium- bezw. Kaliumamid auf 300—400° gelangte er zu einem braunen amorphen Pulver, das er als Siliciumimid bezeichnete. Es enthielt auf 1 Atom Si 2 Atome Stickstoff. Das beigemengte Alkalisilikat ließ sich durch Waschen mit Wasser entfernen. Wasser und siedende kaustische und kohlensaure Alkalilösungen blieben ohne Einwirkung, während schmelzendes Alkali eine vollständige Zersetzung in Kieselsäure und Ammoniak herbeiführte.

1) Journ. Chem. Soc. 65. 504
Ber. d. d. Chem. G. 1894. 546

Um kurz zusammenzufassen, sind bis jetzt als typische chlorfreie Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen bekannt:

$Si(NH_2)_4$ Siliciumtetramid

$Si(NH)_2$ Siliciumdiimid

$Si_2N_3H$ Siliciumstickstoffimid oder Silikam

$SiNH$ Siliciumstickstoffhydrür oder Silikoblausäure.

Zu den chlorhaltigen Produkten gehören:

$SiCl_4 8NH_3$ oder $Si(NH_2)_4 . 4NH_4Cl$

$SiCl_4 6NH_3$ oder $Si(NH)_2 . 4NH_4Cl$

$Si_5N_6Cl$

Weniger wie die Produkte der Einwirkung von Ammoniak auf die Siliciumchlorverbindungen sind die durch Einwirkung von Ammoniak auf die anderen Halogenverbindungen des Siliciums erhaltbaren Körper studiert.

Besson, [1]) der sich noch am meisten mit diesem Studium beschäftigte, gibt eine knappe Angabe über einen durch Einwirkung von Ammoniak auf Siliciumtetrabromid erhaltenen Körper von der Formel $SiBr_4 7NH_3$. Da diese Formel bei Gegenüberstellung von $SiCl_4 6NH_3$ und bei Erwägung der sonst herrschenden großen Annalogien zwischen $SiCl_4$ und $SiBr_4$ sehr an Wahrscheinlichkeit verliert, versuchte ich Besson's Resultat durch eingehendes Studium auf seine Richtigkeit zu prüfen, bei welchem Versuch ich aber zu einem ganz andern Ergebnis kam.

Beim Nebeneinanderstellen der Formeln von Silicium-tetramid, diimid, stickstoffimid und nidrid sieht man die augenfällige Erscheinung, daß der Stickstoff- wie der Wasserstoffgehalt fortwährend sinkt, bis schließlich, nach dem vollständigen Ver-

1) Compt. rend. 110. 1028

schwinden des Wasserstoffs reines Nitrid vorliegt. Man hat die Reihe:

$Si(NH_2)_4$ $Si(NH)_2$ $Si_2N_3H$ $Si_3N_4$

Mit steigender Temperatur wächst die Tendenz der Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, Stickstoff und Wasserstoff in Form von Ammoniak abzuspalten, oder anders ausgedrückt, der Stickstoff-Wasserstoffgehalt der Silicium-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen ist eine Funktion der Temperatur.

Wenn auch das bis jetzt vorhandene literarische Material uns die Natur der beiden letzten Glieder der Reihe noch ziemlich unaufgeklärt läßt, so genügt es doch, zu konstatieren, daß mit dem Abnehmen des Stickstoff- und Wasserstoffgehalts eine Abnahme der Beständigkeit dieser Körper, sowie eine schwächere Angreifbarkeit durch verschiedene chemische Reagenzien Hand in Hand geht.

# Ueber die Herstellung von Siliciumhalogeniden.

## A. Darstellung von Siliciumtetrachlorid $Si\,Cl_4$.

Von den vorhandenen drei Siliciumchlorverbindungen, nämlich Silicium-tetrachlorid, hexachlorid und Siliciumchloroform spielt $Si\,Cl_4$ die größte Rolle, weil es am leichtesten darstellbar und am beständigsten ist. Daher wurde auch bis jetzt bei der Darstellung von Siliciumstickstoffwasserstoffverbindungen zum größten Teil von $Si\,Cl_4$ ausgegangen.

Zwecks Auffindung einer bequemen Methode zur Darstellung von $Si\,Cl_4$ wurden einige der vorhandenen Darstellungsweisen näher studiert.

Die älteste, im Prinzip von Oerstedt[1]) angegebene Methode besteht darin, daß amorphe, frisch gefällte Kieselsäure mit Kohlenpulver gemengt im Chlorstrom auf höhere Temperatur erhitzt wird. In der Weise ausgeführt, daß ausgeglühte, mit Oel geformte Kugeln von gefällter Kieselsäure und Kienruß in ein Porzellanrohr gefüllt und dann in einem Verbrennungsofen auf helle Rotglut im Chlorstrom erhitzt wurden, ergab sie ein befriedigendes, aber keineswegs bequem zu erhaltendes Resultat.

Eine Abänderung der Methode bestand darin, daß man an Stelle von gefällter Kieselsäure natür-

1) Ann. Chem. Phys. (3) 16,119
Ann. Lieb. 57. 332.

liche amorphe (sogenannte Neuburger Kreide) und künstliche krystallisierte Kieselsäure benutzte. Doch erwies sich diese Abänderung nicht mehr als Darstellungs-, sondern nur noch als Bildungsweise.

Eine andere Darstellungsmethode wurde von Warren [1]) vorgeschlagen und besteht darin, daß Ferrosilicium im Chlorstrom erhitzt wird. Da mir Ferrosilicium in größerer Menge zur Verfügung stand, wurde diese Art der Darstellung, die allem Anschein nach bis jetzt wenig beachtet wurde, näher studiert, und sie erwies sich bei Einhaltung folgender Angaben als außerordentlich bequeme und ergiebige Methode.

Grob gepulvertes Ferrosilicium — fein gepulvertes klebt leicht zusammen und erschwert das weitere Einwirken von Chlor — wurde in ein Porzellanrohr von ca. 1,20 m Länge gefällt, sodaß ein Kanal für das durchstreichende Chlor übrig blieb und dann in einem Verbrennungsofen auf helle Rotglut in trocknem, flottem Chlorstrom erhitzt. Letzterer wurde aus Kaliumpermanganat und Salzsäure dargestellt, da auf diese Weise ein lang anhaltender und gleichmäßiger Strom erzielt wurde. Die gekühlte Vorlage war durch ein Chlorcalciumröhrchen vor dem Zutritt feuchter Luft geschützt. Das Siliciumchlorid kondensierte sich in hellen, klaren Tropfen in der Vorlage und bei nicht zu heftigem Durchleiten von Chlor ließ es sich erreichen, daß fast kein Eisenchlorid in die Vorlage gelangte. Auf diese Weise konnte in einer Stunde leicht $^1/_4$ Liter des rohen $Si\,Cl_4$ gewonnen werden. Die Rektifikation des Rohproduktes erstreckte sich auf die Beseitigung des Eisenchlorids und des aufgelösten Chlors. Während ersteres leicht durch bloße Fraktionierung entfernt werden kann, bereitet die Beseitigung des Chlors größere Schwierigkeiten. Nach

1) Chem. News, 60. 158
Ber. d. d. Chem. G. 22. 657

den bis jetzt veröffentlichten Angaben, wurde dieses so entfernt, daß das Rohprodukt zunächst mit Quecksilber geschüttelt und stehen gelassen, dann über letzterem abdestilliert wurde. Das Chlor, das mit grünlicher Farbe in dem $SiCl_4$ gelöst ist, wird auf diese Weise in Kalomel übergeführt. Da hierbei beträchtliche Mengen an metallischem Quecksilber erforderlich sind, welche die Herstellungskosten des reinen Chlorids erheblich steigern, versuchte ich das Quecksilber durch ein anderes, billigeres Metall zu ersetzen. Kupfer erwies sich zwar nicht von so großer Wirkung, doch konnte durch mehrtägiges Stehenlassen von Kupfer mit dem $SiCl_4$ das Chlor vollständig in Form von Kupferchlorid beseitigt werden. Das Kupfer nahm dabei oberflächlich eine dunkle Farbe an. Durch fraktionierte Destillation wurde dann das $SiCl_4$ von dem Kupferchlorid getrennt. Der bei 59° übergehende Anteil des $SiCl_4$ wurde für unsere Versuche aufgefangen.

Um die Bildungstemperatur des $SiCl_4$ herabzudrücken, d. h. seine Entstehung noch zu erleichtern, wurde versucht, einen Halogenüberträger zu verwenden. Als solcher schien mir am nächstliegenden der Schwefel. Dabei wurde wie folgt verfahren:

Grob gepulvertes Ferrosilicium wurde mit Schwefel gemengt, in das obige Porzellanrohr mit Vorlage gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur Chlor darübergeleitet. Der Schwefel wurde in Chlorschwefel übergeführt, der von dem Chlorstrom mitgerissen und in der Vorlage kondensiert wurde. Das Destillat erwies sich bei der Untersuchung als frei von $SiCl_4$. Wurde aber das Gemenge von Ferrosilicium und Schwefel während des Durchleitens von Chlor auf 150° erhitzt, so ließ sich im Destillat $SiCl_4$ konstatieren. Bei einer Tempera-

tur von 300° ging die Reaktion ziemlich flott vor sich. Die Bildungstemperatur des $SiCl_4$ kann aber nur solange herabgedrückt werden, als noch Schwefel im Ferrosilicium sich vorfindet, was aber bald wegen der leichten Entstehung und Flüchtigkeit des Chlorschwefels aufhört. Um den entstehenden Chlorschwefel möglichst lange auf das Ferrosilicium einwirken zu lassen, wurde obiges Destillat wiederholt bei 300° zugleich mit Chlor über das im Rohr befindliche Ferrosilicium geleitet. Das schließlich erhaltene Destillat wurde dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Es begann bei 58° zu sieden, worauf der Siedepunkt langsam bis 136° anstieg. Dabei wurden folgende drei Fraktionen isoliert.

1. Fraktion: 58— 65° hauptsächlich $SiCl_4$
2. Fraktion: 65—130° stark schwefelhaltiges $SiCl_4$
3. Fraktion: 130—136° hauptsächlich $S_2Cl_2$

Durch wiederholte fraktionierte Destillation konnte wohl die erste Fraktion an $SiCl_4$ angereichert werden, aber eine Isolierung des $SiCl_4$ auf diesem Wege gelang nicht. Der Schwefelgehalt dieser Fraktion zeigte sich nach aussen in einer intensiv gelben Farbe. Da diese physikalische Operation nicht zum Ziele führte, war die Vermutung wohl berechtigt, daß der Schwefel in gebundener Form wahrscheinlich als Siliciumchloridsulfid vorlag. Nach eintägigem Stehenlassen mit Kupferspänen verschwand die durch Schwefel verursachte gelbe Farbe vollständig, und beim darauffolgenden Destillieren wurde reines $SiCl_4$ (Sdpkt. 59°) gewonnen. In gleicher Weise konnte auch aus der zweiten Fraktion, jedoch in ungleich geringerer Menge noch Siliciumchlorid gewonnen werden, während hingegen die Verarbeitung der 3. Fraktion auf $SiCl_4$ sich nicht mehr lohnte. Das Kupfer wirkt also

nicht nur eliminierend auf freies Chlor, sondern auch entschwefelnd.

Es sei noch bemerkt, daß bei dieser Darstellung der schmutzig braune Inhalt des Porzellanrohrs mit Säuren, nicht dagegen mit Wasser Schwefelwasserstoff entwickelt, eine Erscheinung, die auf das Vorhandensein von Eisensulfid hinweist.

Durch obigen Versuch konnte also festgestellt werden, daß die Gegenwart des Schwefels die Bildungstemperatur des $Si Cl_4$ herabsetzt, oder anders ausgedrückt, daß die Zersetzung des Ferrosiliciums durch Chlor bei Gegenwart von Schwefel bedeutend erleichtert wird.

## B. Darstellung von Siliciumtetrabromid ($Si Br_4$) aus Ferro-Silicium.

Infolge der schwächeren Wirkung des Broms den Ausgangsmaterialien gegenüber, gestaltet sich die Darstellung des $Si Br_4$ im Gegensatz zu der des $Si Cl_4$ schwieriger. Bis jetzt wurde es hauptsächlich durch Erhitzen von frisch gefällter, mit Kohlenstoff gemengter Kieselsäure in Bromdämpfen in geringer Ausbeute, verhältnismäßig leichter durch Verbrennen des Siliciums im Bromgas gewonnen. Ich versuchte — was allem Anschein nach bis jetzt noch nicht geschehen war — $Si Br_4$ aus Ferrosilicium zu gewinnen.

Die Anordnung der Apparatur war in ihren Hauptzügen dieselbe wie bei der Siliciumchloriddarstellung. Auch hier ist es wichtig, das Ferrosilicium in nicht so fein gepulvertem Zustande zu benützen. Die Ausführung des Versuchs gestaltete sich in folgender Weise:

Zuerst wurde die Apparatur vollständig mit Wasserstoff gefüllt. Durch Umschalten von Häh-

nen konnte dann der Wasserstoffstrom durch einen mit Brom gefüllten Kolben geleitet werden, wodurch die Bromdämpfe mitgerissen wurden. Bei dieser Darstellung darf nicht mehr Brom von dem Wasserstoff mitgerissen werden, als von dem Ferrosilicium unter Bildung von Siliciumbromid und Eisenbromid gebunden werden kann. Da die Ferrosiliciumschicht eine sehr lange war, so war es möglich, einen flotten Wasserstoffstrom anzuwenden und gleichzeitig das Brom auf eine Temperatur von 60° zu erwärmen, ohne daß das Destillat größere Mengen von überschüssigem Brom aufnahm.

In der Vorlage sammelte sich das Siliciumbromid in gelblichen Tropfen an, während der größte Teil des Eisenbromids im Rohr zurückgehalten wurde. Bei 2stündigem Erhitzen konnte auf diese Weise circa 100 ccm des Rohprodukts gewonnen werden. Das Siliciumbromid ist viel schwieriger im wasserklaren und farblosen Zustande zu erhalten wie das Siliciumchlorid, da Brom sich nicht so rasch mit Hg und Kupfer verbindet wie Chlor. Man hat bis jetzt so verfahren, daß das Rohprodukt nach dem Fraktioniren längere Zeit mit Quecksilber im Oelbad digeriert wurde. Bei einer gelegentlichen Beobachtung fand ich, daß beim Durchleiten eines trocknen Wasserstoffstroms durch das auf circa 60° erwärmte Rohprodukt nach einiger Zeit vollständige Entfärbung eintrat. Dabei entwich in erster Linie das leichte flüchtige Brom, allerdings auch eine geringe Menge von $Si\,Br_4$ und es schied sich merkwürdiger Weise an den Glaswandungen ein brauner Ueberzug ab, der wohl von Eisenbromid herrührte und möglicher Weise durch Brom in Lösung gehalten worden war.

Durch nochmaliges Schütteln mit Quecksilber und Destillation wurde schließlich reines $Si\,Br_4$ (Siedepunkt 154°) gewonnen.

Es sei hier auf eine merkwürdige Erscheinung hingewiesen, die bei einer anderen Darstellung, bei welcher ich an Stelle von Wasserstoff Stickstoff benützte, beobachtet wurde. Unter diesen Bedingungen war nämlich der Reaktionsverlauf ein wesentlich trägerer. Es scheint demnach, daß die Gegenwart von Wasserstoff eine beschleunigende Wirkung (Kontaktwirkung) auf die Bildung des Bromids ausübt. Das gleiche gilt für die Bildung des Chlorids. Vielleicht ist diese Wirkung auf eine teilweise Ueberführung des Broms in H Br zurückzuführen. Letzterer kann aber nicht von vornherein angewendet werden, da sonst dem Produkt so viel Siliciumbromoform sich beimengen würde.

## Einwirkung von $NH_3$ auf $SiBr_4$.

Ein Vorversuch zeigte, daß Ammoniak unter Wärmeentwicklung mit $SiBr_4$ reagiert. Um zu verhindern, daß die große Temperatursteigerung eine Zersetzung des Reaktionsprodukts herbeiführte, mußte das Reaktionsgefäß mit Eis bezw. Kältemischung gekühlt oder es mußten die aufeinander einwirkenden Stoffe durch indifferente Lösungsmittel oder Gase verdünnt werden.

### 1. Direkte Einwirkung von $NH_3$ auf $SiBr_4$.

Da $SiBr_4$ schon durch die Luftfeuchtigkeit zersetzt wird, so wurde, um eine Zersetzung zu verhindern, das Bromid zunächst im Wasserstoffstrom in das Reaktionsgefäß hineindestilliert. Dieses bestand aus einem Jenaer Kolben von circa 1 Liter Inhalt, der einen zweifach durchbohrten Kautschukstopfen trug. Durch die Bohrungen führten zwei Glasrohre, von denen das eine einen Durchmesser

von circa 1 cm besaß und bis zur Mitte des Kolbens reichte, während das andere von engerem Durchmesser mit dem Stopfen unten abschnitt. Beide waren von ⊦förmiger Gestalt. Durch das engere ⊦rohr wurde durch den seitlichen Ansatz Wasserstoff eingeleitet, der durch den andern Schenkel austrat und so die Luft vor dem Eindringen in das Gefäß abhielt.

Da beim Zusammentreffen von $SiBr_4$ mit $NH_3$ Verstopfungen durch Krustenbildungen eintraten, wurde durch den langen Schenkel des weiten, Ammoniak zuführenden ⊦rohrs ein Glasstab eingeführt, mit dem die sich ansetzenden Krusten ausgestossen werden konnten. Bei jedem Versuch wurden circa 10 bis 20 ccm des $SiBr_4$ in das Reaktionsgefäß destilliert, dieses in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz gestellt und dann bei Wasserstoffabschluß ein ziemlich flotter Ammoniakstrom eintreten lassen. Es entstanden weiße Dämpfe, die sich rasch an den Gefäßwandungen kondensierten. Die von Zeit zu Zeit auftretenden Verstopfungen durch das Bildungsprodukt wurden, wie schon erwähnt, durch den Glasstab beseitigt. In der Flüssigkeit schieden sich durch das Einleiten von Ammoniak bald körnige Teilchen ab, die sich allmählich vermehrten, bis schließlich nach 4 bis 5stündigem Einleiten von Ammoniak der Gefäß-Inhalt zu einer weißen Masse erstarrte. Es wurde dann noch so lange Ammoniak eingeleitet, bis dieses unabsorbiert aus dem Gefäß entwich. Das Reaktionsprodukt war eine fest an den Wandungen des Gefäßes haftende, zum Teil pulverförmige, zum Teil kompakte weiße Masse. Da dieses Produkt dem bloßen Augenschein nach äusserst unhomogen war, wurde ein anderer Weg der Darstellung eingeschlagen.

## 2. Einwirkung von $NH_3$ auf $SiBr_4$ in Benzollösung.

Zur Ausführung dieses Versuchs diente dieselbe Apparatur, wie sie bei dem direkten Einwirkenlassen beider Körper benützt wurde, nur mit dem Unterschied, daß das Zuleitungsrohr für Ammoniak etwas länger genommen wurde, sodaß es nahe dem Boden des Gefäßes endigte. In den Kolben wurde zuerst ein Liter reines, durch Behandeln mit Natrium getrocknetes Benzol gebracht, dazu dann ca. 20—30 ccm $SiBr_4$ hineindestilliert und Ammoniak so rasch eingeleitet, daß die Blasen gerade noch gezählt werden konnten. Es entstand ein flockiger, weißer Niederschlag, der sich von Anfang sehr langsam, später etwas rascher absetzte. Nach 4—5 stündigem Einleiten von $NH_3$ war das $SiBr_4$ damit gesättigt, denn das überstehende Lösungsmittel enthielt freies Ammoniak gelöst.

Zur Entfernung des Benzols von dem Niederschlag boten sich zwei Möglichkeiten, entweder die Destillation oder die Filtration.

Zuerst wurde die Entfernung des Benzols mittelst Destillation versucht. Der größte Teil des über dem Niederschlag befindlichen Benzols wurde abgegossen, dann ein Wasserstoffstrom durch den Kolben geleitet und zunächst bei gewöhnlichem Druck bis zur Trockne abdestilliert, dann, um die letzten Benzolmengen zu beseitigen, mehrere Stunden im Vacuum von 15—20 mm Druck auf 80° erhitzt. Das Vakuum mußte zu Hilfe genommen werden, da die kompakten Massen sehr hartnäckig das Benzol einschlossen. Es resultierte eine schmutzig weiße Masse von unangenehmem, empyreumatischem Geruch.

Da nun aber, wie die weitere Untersuchung zeigte, eine teilweise Zersetzung durch die hohe

Temperatur eintrat, wurde versucht, das Benzol durch Filtration zu entfernen.

Dazu war eine besondere Apparatur notwendig, die gestattete, das Reaktionsprodukt unter Abschluß von Luftfeuchtigkeit auszuwaschen und zu trocknen. Vorteilhaft erwies sich folgende Anorddnung: Ein ziemlich weiter, gerader Vorstoß aus Glas war mit seinem unteren schmalen Teil in die Bohrung des Kautschuckstopfens einer Saugflasche eingelassen. Der obere, weitere Teil des Vorstosses trug einen doppelt durchbohrten Gummistopfen. Die eine Bohrung enthielt einen Tropftrichter, der die Auswaschflüssigkeiten aufnehmen konnte, die andere ein Glasrohr, das mit einem Trockenturm verbunden war. Durch einen zwischen die Saugflasche und der Wasserstrahlpumpe eingeschalteten Trockenturm wurde vermieden, daß beim Saugen Wasserdämpfe zurücktraten. Als Filter diente eine im Vorstoß zwischen zwei Filterplättchen befindliche Asbestschicht. Auf dieses wurde rasch der Niederschlag gebracht und dann die Flüssigkeit abgesaugt, wobei nur trockne Luft zu dem Niederschlag treten konnte. Aus dem Tropftrichter wurde dann zwecks Auswaschung des Niederschlags von Zeit zu Zeit wasserfreies Benzol eingeführt. Nach dem Absaugen des größten Teiles des Benzols wurde mit wasserfreiem Aether nachgewaschen, um den Niederschlag rascher trocken zu bringen. Zum Schluß wurde dann noch zwei bis drei Stunden trockne Luft hindurchgesaugt, um eine vollständige Trocknung zu erreichen. Nach dem Trocknen hinterblieb auf dem Filter eine rein weiße, kompakte Masse, die rasch zerstossen und dann in den Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gebracht wurde.

## 3. Einwirkung von $NH_3$ auf $SiBr_4$ Dämpfe in einer Wasserstoff-Atmosphäre.

Bei dieser Operation genügte bei einem hinreichend großen Gefäß die Luftkühlung, um die Reaktion zu mässigen.

Eine dreifach tubulierte, geräumige Flasche diente als Reaktionsgefäß. Durch die zwei äußern Tuben führten ⊦Röhren bis in die Mitte des Gefässes. Beide enthielten Glasstäbe, um Verstopfungen zu beseitigen. In dem mittleren Tubus war ein weites, nach oben steigendes Kühlrohr, das mittelst Natronkalkröhrchen mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung stand. Ein Wasserstoffstrom wurde dadurch mit $SiBr_4$-dämpfen beladen, daß er durch das in einem Kölbchen befindliche und auf 50° erwärmte $SiBr_4$ geleitet wurde. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und der Vorsicht halber nochmals mit Natronkalk getrocknet. Zuerst wurde das Reaktionsgefäß vollständig mit Ammoniak gefüllt, dann dazu den mit $SiBr_4$ beladenen Wasserstoffstrom treten lassen. Die Geschwindigkeit beider Gasströme wurde so reguliert, daß das Ammoniak immer im Ueberschuß vorhanden war. Beim Zusammentreffen beider entstanden weiße Dämpfe, die sich sehr langsam kondensierten. In dem Kühlrohr wurden die von dem Wasserstoff mitgerissenen Partikelchen zurückgehalten. Allmählich wurde der Boden mit einer weißen, sehr lockeren Masse bedeckt, von der sich nach 6 Stunden eine 2—3 cm hohe Schicht bildete.

Zur kritischen Betrachtung der durch Einwirkenlassen von Ammoniak auf $SiBr_4$ in der oben beschriebenen, variierten Weise erhaltenen Resultate möge folgendes gesagt sein:

Dem Augenschein und dem Ergebnis der späteren Untersuchung nach zeigte sich als homogens-

ter Körper das in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugte Produkt. Diese Tatsache ist auch leicht erklärlich, denn da das Ammoniak auf starkverdünnte Siliciumbromiddämpfe einwirkte, konnte jedes kleinste Teilchen des Reaktionsprodukts unter denselben Bedingungen entstehen. Zwar trifft diese Erscheinung auch für die in Benzollösung erzeugten Produkte zu. Doch erforderte die Entfernung des Benzols von diesen Produkten eine so umständliche Operation und eine so lange Zeit, daß eine geringe Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit nicht vermieden wurde. Ausserdem hielten diese Körper organische Substanz sehr fest, die wahrscheinlich durch Nebenreaktion des Benzols oder der dem Benzol in geringen Mengen anhaftenden Verunreinigungen auf $Si\,Br_4$ hervorgerufen worden war. Diese beigemengte organische Substanz, die sich nicht bloß durch einen unangenehmen Geruch, sondern auch durch Kohlenstoffabscheidung beim Erhitzen bemerkbar machte, war bei dem durch Destillation von dem Lösungsmittel befreiten Produkt ungleich größer wie bei dem durch Filtration davon befreiten. Am unhomogensten erwies sich das durch direktes Einwirkenlassen von Ammoniak auf $Si\,Br_4$ gewonnene Produkt. Diese Erscheinung hatte ihre Ursache wahrscheinlich darin, daß einerseits die Wärmeentziehung bei der Bildung des Produkts durch die Kältemischung sich nur in den äußern Schichten geltend machen konnte, sodaß in den innern Schichten die große Wärmekonzentration eine teilweise Zersetzung des Bildungskörpers bewirkte, andererseits darin, daß die äusseren Krusten den Eintritt des Ammoniaks in die inneren Schichten erschwerten.

## Analyse der Siliciumbromidammoniakverbindungen.

### Gang der Analyse.

Bei der Analyse der auf obige Weise erhaltenen Produkte wurde folgendes Verhalten derselben zu Grunde gelegt:

Durch Kochen mit Wasser fand vollständige Zersetzung statt unter Bildung von Kieselsäure, $N H_4 Br$ und $N H_3$; in Lösung befand sich alles Brom an einen Teil des Ammoniaks gebunden, während der Rest des Ammoniaks in Freiheit gesetzt wurde. Beim Kochen mit Alkalilösungen wurde alles Ammoniak ausgetrieben, in dem eine klare Lösung von Alkalibromid und Alkalisilikat entstand.

## Bestimmung des Siliciums.

Beim heftigen und langen Glühen allein wurde das Brom vollständig entfernt und auch der größte Teil des Ammoniaks, so daß am Schluß fast reine Kieselsäure zurückblieb. Doch enthielt diese immer noch Spuren von Stickstoff, sodaß zur quantitativen Gestaltung der Bestimmung ein vorheriges Zersetzen mit Wasser sich als notwendig erwies. Zu diesem Zwecke wurde die Substanz in einem Tigel mit Wasser eingedampft, dann heftig geglüht und die Kieselsäure gewogen.

## Ammoniak-Bestimmung.

Wie schon erwähnt, wurde beim Kochen mit Wasser nur ein Teil des Ammoniaks ausgetrieben, während eine vollständige Zersetzung erst beim Kochen mit wässerigen Alkalilösungen eintrat. Die Analyse hatte sich also auf die Bestimmung sowohl

des durch Kochen mit Wasser, so wie des durch Kochen mit Alkalilösungen entwickelten Ammoniaks zu erstrecken. Beide Bestimmungen wurden unter Anwenduug des Destillationsverfahrens ausgeführt. Ein langhalsiges Kölbchen trug in der einen Bohrung seines Kautschuckstopfens einen unten kapillar ausgezogenen Tropftrichter, in der anderen Bohrung einen Kugeltropffänger, der zu zwei mit $\frac{n}{10}$ $H_2$ S $O_4$ beschickten Peligotröhren führte. Durch Zusatz von Methylorange war diese Säure schwach rosa gefärbt. Beim Kochen mit Wasser genügte $^1/_4$ stündiges Erhitzen, um die dadurch mögliche Zersetzung zu Ende zu führen. Bei Verwendung von Alkalilösungen wurde mit dem Erhitzen solange fortgefahren, bis eine klare Lösung von Alkalisilikat entstanden war. Am Schluß wurde jedesmal Luft durch den Apparat gesaugt, um alles Ammoniak durch die Säure zu binden. Durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$ Sodalösung wurde dann der Ammoniakgehalt ermittelt.

## Brom-Bestimmung.

Das Entstehen von Kieselsäure bei der Zersetzung der Substanz erschwerte die Brombestimmung. Für diese kamen drei Möglichkeiten in Betracht.

1. Bestimmung des Broms nach teilweiser Entfernung der Kieselsäure.
2. Abdestillieren des Broms durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure.
3. Titrimetrische Bestimmung des Broms.

Ad 1. Die Substanz wurde mit Wasser zersetzt, die ausgeschiedene Kieselsäure abfiltriert und das Filtrat über Nacht stehen gelassen, um einen evt. sich abscheidenden Niederschlag von Kieselsäure nachträglich abzufiltrieren. Beim Klarbleiben

der Flüssigkeit wurde in bekannter Weise das Brom mittelst Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure gefällt und als Silberbromid bestimmt. Um die völlige Abwesenheit von Kieselsäure in dem Silberbromid zu konstatieren, wurde ein Teil im Wasserstoffstrom reduziert und mit Salpetersäure behandelt. In den meisten Fällen enthielt der Niederschlag etwas Kieselsäure, sodaß diese Methode verworfen wurde.

Ad 2. Beim Erhitzen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure wurde alles Brom ausgetrieben, in dem die Schwefelsäure zu $SO_2$ reduziert wurde. Von dieser Tatsache wurde bei der Analyse Gebrauch gemacht. Dazu diente derselbe Apparat, wie er zu Ammoniakbestimmung verwendet wurde. In die Vorlage wurde eine Lösung halogenfreien Aetzkalis (1:3) gebracht. Beim Erhitzen der Substanz mit konz. Schwefelsäure traten braune Dämpfe von Brom auf, die in der Vorlage als unterbromigsaures und bromwasserstoffsaures Kalium absorbiert wurden. Das Erhitzen wurde solange fortgesetzt, bis weiße Dämpfe der sich verflüchtigenden Schwefelsäure auftraten. Zur vollständigen Entfernung des Broms aus dem Apparat wurde am Schluß längere Zeit Luft durch denselben gesaugt. In dem alkalischen Vorlageinhalt wurde das unterbromigsaure Kalium mittelst einer Natriumarsenitlösung, einer Auflösung von $As_2O_3$ in Sodalösung, zu bromwasserstoffsaurem Kalium reduziert. Von dieser Lösung wurde solange hinzugegeben, als noch Jodkaliumstärkekleisterpapier von einem Tropfen gebläut wurde; alsdann wurde mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat Brom gefällt und bestimmt. Die Resultate dieser Methode waren nicht ganz befriedigend. Es war das Verfahren zu umständlich, als daß größere Verluste hätten vermieden werden können.

Ad 3. Am bequemsten und am genauesten erwies sich die titrimetrische Bestimmung, die mit $\frac{n}{10}$ Silbernitratlösung, $\frac{n}{10}$ Rhodanammoniumlösung und mit Eisenammoniakalaun als Indikator ausgeführt wurde. (Vollhard'sche Methode). Das Siliciumbromidammoniak wurde zuerst mit Wasser zersetzt, dann mit Salpetersäure angesäuert und hierauf in bekannter Weise genannte Methode angewendet.

## Analysen.

1. Analyse des Produkts, bei welchem Ammoniak direkt auf $Si\,Br_4$ zur Einwirkung gebracht wurde.

Si-Bestimmung

0,1532g Subst. gaben 0,0209g $Si\,O_2$ entspr. 6,42 % Si
0,1059g „ „ 0,0141g „ „ „ 6,26 % „

Mittel: 6,34 % Si

Br-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $N\,O_3$ Lös. | % Br. |
|---|---|---|
| 0,0981g | 8,6 ccm | 70,34 |
| 0,0852g | 7,6 „ | 70,96 |
| | Mittel: | 70,65 % Br. |

$N\,H_3$-Bestimmung

a) Gesamt-Ammoniak.

0,2435g Subst. neutralis. 32,5 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,63 % & $NH_3$
0,2059g Subst. neutralis. 27,2 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,51 % & $NH_3$

Mittel: 22,57 % $NH_3$

b) durch Kochen mit Wasser entw. Ammoniak.

0,1169g Subst. neutralis. 5,3 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,71 % $NH_3$

0,1298g Subst. neutralis. 5,9 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,64 % $NH_3$

Mittel: 7,68 % $NH_3$

Zusammensetzung des analysierten Körpers:

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 6,34 % |
| Br | = | 70,65 % |
| $NH_3$ | = | 22,57 % |
| | | 99,56 % |

Aus diesen Zahlen berechnet sich das Verhältnis:

$Si : Br : NH_3$ = 1 : 4.09 : 6.14

d. h. die Zusammensetzung des analysierten Körpers kommt ziemlich nahe der Formel: $Si\,Br_4\,6\,NH_3$.

Durch Kochen mit Wasser wurden 2,09 oder rund 2 Moleküle $NH_3$ in Freiheit gesetzt.

2. Analyse des im wasserfreien Benzol dargestellten Produkts.

a) Analyse des bei 80° im Vakuum getrockneten Körpers:

Si-Bestimmung

0,2036g Subst. gaben 0,0323g $SiO_2$ entspr. 7,45 % Si

0,1841g „ „ 0,0282g „ „ „ 7,21 „ „

Mittel: 7,33 % Si

Br-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag N $O_3$ Lös. | % Br |
|---|---|---|
| 0,1294g | 11,1 ccm | 68,41 |
| 0,1556g | 13,2 ccm | 68,01 |
| | Mittel: | 68,21 % Br |

$NH_3$-Bestimmung

a) Gesamt-Ammoniak

0,1973g Subst. neutralis. 25,1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 21,62 % $NH_3$

0,1857g Subst. neutralis. 23,9 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 21,86 % $NH_3$

Mittel: 21,74 % $NH_3$

b) durch Kochen mit Wasser entw. Ammoniak

0,1589g Subst. neutralis. 6,7 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,17 % $NH_3$

0,1643g Subst. neutralis. 7,1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,31 % $NH_3$

Mittel: 7,24 % $NH_3$

Zusammensetzung des analysierten Körpers:

Si = 7,33 %
Br = 68,21 %
$NH_3$ = 21,74 %
O + Organ. Subst. 2,72 % ( aus Diff. ber.)
100,00 %

Aus dieser prozentischen Zusammensetzung berechnet sich das Verhältnis: Si : Br : $NH_3$ = 1 :3,30 : 4.95

Für Silicium zeigt sich ein zu hoher Wert, der dadurch erklärt werden kann, daß durch die umständliche Art der Darstellung und Trocknung etwas Kieselsäure dem Reaktionsprodukt sich beimengte. Durch diese Annahme wird auch die Differenz zwischen der Summe der gefundenen Resultate und dem theoretischen Wert erklärt; denn er wird nach ihr zu einem großen Teil durch vorhandenen Sauerstoff bedingt. Neben Sauerstoff enthielt das Produkt noch etwas organische Substanz, wie wir bereits schon erwähnt haben.

b) Analyse des mit wasserfreiem Aether gewaschenen und bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Produkts.

Si-Bestimmung

0,0864 g Subst. gaben 0,0121 g $SiO_2$ entspr. 6,54 % Si
0,1091 g „ „ 0,0149 g „ „ 6,38 „
Mittel: 6,46 % Si

Br-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $NO_3$ Lös. | % Br |
|---|---|---|
| 0,1324 g | 11,7 ccm | 70,68 |
| 0,1051 g | 9,2 ccm | 70,32 |
| | Mittel: | 70,50 % Br |

$NH_3$-Bestimmung

a) Gesamt-Ammoniak

0,1465 g Subst. neutralis. 18,8 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,55 % $NH_3$
0,1211 g Subst. neutralis. 15,9 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,37 % $NH_3$
Mittel: 22,46 % $NH_3$

b) durch Kochen mit Wasser entw. Ammoniak

0,0957 g Subst. neutralis. 4,3 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,62 % $NH_3$
0,1192 g Subst. neutralis. 5,2 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,43 % $NH_3$
Mittel: 7,53 % $NH_3$

Zusammensetzung des analysierten Körpers:

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 6,46 % |
| Br | = | 70,50 % |
| $NH_3$ | = | 22,46 % |
| | | 99,42 % |

Das Verhältnis berechnet sich aus diesen Zahlen:

$$Si : Br : NH_3 = 1 : 3{,}93 : 5{,}92$$

d. h. die Zusammensetzung des analysierten Körpers kommt sehr nahe der Formel $Si\,Br_4\,6\,NH_3$. Die Entfernung des Benzols bei gewöhnlicher Temperatur liefert demnach ein ziemlich reines Produkt. Es waren nur Spuren von organischer Substanz vorhanden. Die Menge des durch Kochen mit Wasser entwickelten Ammoniaks betrug 1,97 Moleküle.

3. Analyse des Produkts der Einwirkung von Ammoniak auf $Si\,Br_4$ in einer Wasserstoffatmosphäre.

Si-Bestimmung

0,3269 g Subst. gaben 0,0439 g $Si\,O_2$ entspr. 6,31 % Si
0,4756 g „ „ 0,0653 g „ „ 6,45 „
Mittel: 6,38 % Si

Br-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $NO_3$ Lös. | % Br |
|---|---|---|
| 0,1708 g | 15,1 ccm | 70,72 |
| 0,2044 g | 18,0 „ | 70,38 |
| | Mittel: | 70,55 % Br |

$NH_3$-Bestimmung

a) Gesamt-Ammoniak

0,2172 g Subst. neutralis. 28,8 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,56 % $NH_3$
0,2010 g Subst. neutralis. 26,8 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 22,68 % $NH_3$
Mittel: 22,62 % $NH_3$

b) durch Kochen mit Wasser entw. Ammoniak

0,1852 g Subst. neutralis. 8,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,32 % $NH_3$
0,2143 g Subst. neutralis. 9,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 7,16 % $NH_3$
Mittel: 7,24 % $NH_3$

Zusammensetzung des analysierten Körpers:

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 6,38 % |
| Br | = | 70,55 % |
| $NH_3$ | = | 22,62 % |
| | | 99,55 % |

Für die molekulare Zusammensetzung gilt:

$Si : Br : NH_3 = 1 : 3{,}93 : 5{,}98$

Aus diesen Daten geht hervor, daß der im Wasserstoffstrom dargestellte Körper der theoretischen Zusammensetzung am nächsten kommt.

Nach all diesen Analysen entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf $SiBr_4$ ein Körper von der Zusammensetzung $SiBr_4\ 6\ NH_3$. In diesem Verhalten zeigt sich demnach $SiBr_4$ ganz analog dem $SiCl_4$. Aus meinen Darstellungsweisen ergeben sich keine Anhaltspunkte, die auf das Vorhandensein von Besson's $SiBr_4\ 7\ NH_3$ hinweisen könnten.

Es erhebt sich nun die Frage, ob man es mit einem einheitlichen Körper oder mit einem Gemenge zu tun hat. Bei dem analogen $SiCl_4\ 6\ NH_3$ gehen die Ansichten auseinander. Die einen halten diesen Körper für einheitlich, die andern für ein Gemenge von Siliciumdiimid und Chlorammonium ( $Si(NH)_2 + 4\ NH_4Cl$). Ein Grund für erste Anschauung wäre die Tatsache, daß man durch Erhitzen von $SiCl_4\ 6\ NH_3$ im Wasserstoffstrom kein chlorfreies Produkt erhielt. Die Ansicht, daß ein Gemenge vorliegt, kann damit begründet werden, daß es Vigouroux und Hugot gelang, durch Behandeln des $SiCl_4\ 6\ NH_3$ mit fl. Ammoniak alles Chlor in Form von Chlorammonium hinwegzuwaschen. Da aber bei diesem Vorgang das fl. Ammoniak unter Druck bei 80°—90° angewandt wurde,

so ist dieser Beweis keineswegs zwingend; denn das Ammoniak konnte unter diesen Bedingungen auch chemisch auf das $Si\,Cl_4\,6\,NH_3$ eingewirkt haben unter Abspaltung von Chlorammonium, das im fl. Ammoniak aufgelöst und von diesem hinweggeführt wurde.

Aus der Analogie, die zwischen $Si\,Cl_4\,6\,NH_3$ und $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ in der Zusammensetzung besteht, erwachsen also für die richtige Erkenntnis der Natur des $Si\,Br_4\,6\,HN_3$ keine näheren Anhaltspunkte. Doch sind zwei andere Erscheinungen dazu angetan, uns dieser Erkenntnis näher zu bringen.

Wäre Brom in Form von Bromammonium als Gemengteil vorhanden, so müßte es leicht entfernt werden können. Versuche, das Bromammonium durch Erhitzen in einen indifferenten Gasstrom hinwegzusublimieren, lehrten das Gegenteil. Im Stickstoff- und Wasserstoffstrom mußte 5—6 Stunden lang auf 1000—1100° erhitzt werden, um eine vollständige Entfernung des Broms zu erreichen. Bei einem 8stündigen Erhitzen auf 300° bei 20—25 mm Druck enthielt das Produkt noch 14% Brom. Die Schwierigkeit, mit der das Brom aus dem $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ hinwegzubringen ist, zwingt zu der Annahme, daß es in anderer Form als Bromammonium in letzterem vorhanden ist.

Der 2. Grund für die Annahme eines einheitlichen Körpers besteht in dem mikroskopischen Bilde. Bei 180facher Vergrößerung sieht man eine vollständig homogene, amorphe Masse. Läge ein Gemenge von Siliciumdiimid und Bromammonium vor, so müßte man neben einem amorphen Körper einen solchen von krystallisierter Form erkennen müßen; denn Siliciumdiimid ist amorph, Bromammonium dagegen krystallisiert.

Man darf daher wohl annehmen, daß man es bei $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ mit einem einheitlichen Körper

wahrscheinlich mit einem Additionsprodukt zu tun hat.

## Eigenschaften des Siliciumbromidammoniaks.

Das Siliciumbromidammoniak zeigte sich, wie es in seiner homogensten Form im Wasserstoffgas erhalten wurde, als eine pulverförmig leichte und weiße Maße, die infolge langsamer Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit stark ammoniakalisch roch.

Sein spez. Gewicht wurde mit dem Muthmann'schen Pyknometer bestimmt, wobei als Pyknometerflüssigkeit Tetrachlorkohlenstoff von dem spez. Gewicht 1,5969 bei 19° benützt wurde.

| | |
|---|---|
| Volumen des Pyknometers: | 9,0836 ccm $^{b}/_{20}$ ° C |
| Pyknometer leer: | 11,3574 g |
| „ „ + Subst.: | 12,2976 g |
| | 0,9402 g |
| Angewandte Subst.: | 27,3423 g $^{b}/_{20}$ ° C |
| Pyknometer + C $Cl_4$: | 27,6604 $^{b}/_{17}$ ° |
| „ „ + Subst. C $Cl_4$: | 27,6671 „ |
| | 27,6632 „ |

Unter Berücksichtigung der Ausdehnung des C $Cl_4$ und des Glases berechnet sich aus diesen Daten auf den luftleeren Raum bezogen, das spez. Gewicht des Si $Br_4$ 6 $NH_3$ zu:

| | |
|---|---|
| | 2,303 |
| | 2,316 |
| | 2,302 |
| Mittel: | 2,307 |

Si $Br_4$ 6 $NH_3$ gibt schon beim Behandeln mit kaltem Wasser schneller beim Kochen mit Wasser

zwei Moleküle seines Ammoniakgehalts ab, indem es Kieselsäure abscheidet und Bromammonium in Lösung schickt. Diese Zersetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$Si\ Br_4\ 6\ NH_3 + 4\ H_2O = Si\ (OH)_4 + 4\ NH_4\ Br + 2\ NH_3$$

Beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge wird alles Ammoniak ausgetrieben unter Bildung einer klaren Lösung von Kalium- oder Natriumsilikat:

$$Si\ Br_4\ 6\ HN_3 + 8\ K\ O\ H = Si\ (OK)_4 + 4\ K\ Br + 6\ NH_3 + 4\ H_2O$$

Wird $Si\ Br_6\ NH_3$ an der Luft erhitzt, so geht Ammoniak und Bromammonium hinweg und es bleibt bromfreie Kieselsäure zurück, die Spuren von Stickstoff sehr fest hält. Es müssen sich also beim Erhitzen nebenbei geringe Mengen sehr beständiger Siliciumstickstoffverbindungen bilden.

Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, wird Brom in elementarer Form vollständig ausgetrieben, wobei die Schwefelsäure zum Teil zu $S\ O_2$ reduziert wird:

$$Si\ Br_4\ 6\ NH_3 + 5\ H_2S\ O_4 = Si\ (OH)_4 + 3\ (NH_4)_2SO_4 + 2\ Br_2 + 2\ SO_2$$

Sehr lebhaft reagiert $Si\ Br_4\ 6\ NH_3$ mit konz. Salpetersäure, indem rote Dämpfe von salpetriger Säure und Brom entweichen.

Wird es mit $Pb\ O_2$ zusammen erhitzt, so wird dieses zu metallischem Blei reduziert, während ein Gas von eigenartigem, an Chlorpikrin erinnernden Geruch neben Brom entweicht.

Mit Kaliumchlorat erhitzt, entsteht eine heftige Reaktion, die ohne Wärmezufuhr selbsttätig weiter verläuft und bei der viel Brom entwickelt wird.

Beim Erhitzen von $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ in einer sauerstofffreien Atmosphäre läßt sich das Brom sehr schwer entfernen.

Nach 8stündigem Erhitzen im Vakuum auf 300° enthielt das Produkt noch 14% Brom.

Beim Erhitzen im Wasserstoff- und Stickstoffstrom konnte erst nach 5—6stündigem Erhitzen auf 1000—1100° ein bromfreies Produkt erhalten werden. Auf dieses Produkt soll weiter unten näher eingegangen werden.

Wesentlich leichter konnte das Brom durch Erhitzen des Siliciumbromidammoniaks im Ammoniakstrom entfernt werden.

Durch Erhitzen von $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ im Kohlensäurestrom auf helle Rotglut entstand ebenfalls ein bromfreies Produkt, das aber oberflächlich mit einem schwarzen Anflug von Kohlenstoff bedeckt war. Es erwies sich identisch mit dem im Wasserstoff- bezw. Stickstoff- und Ammoniakgas erhaltenen Produkt. Die Kohlenstoffausscheidung wird dadurch erklärt, daß das Glühprodukt, dem, wie wir später sehen werden, reduzierende Eigenschaften zukommen, an der Berührungsstelle mit der Kohlensäure eine Reduzierung derselben zu Kohlenstoff bewirkte.

Auf einige der genannten Operationen soll hier näher eingegangen werden.

### Erhitzen von $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ im Vakuum.

Um die Entfernung des Broms, das, wie aus den obigen Mitteilungen ersichtlich, sehr schwer aus dem Siliciumbromidammoniak zu beseitigen ist, zu erleichtern, wurde versucht, das Erhitzen unter Druckverminderung vorzunehmen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, eine Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung zu erhalten, die bei der beim

Arbeiten unter Atmosphärendruck erforderlichen Temperatur sich zersetzen könnte.

Das Erhitzen der Substanz wurde in einem kurzen, weiten Porzellanrohr vorgenommen, das in dem zylinderförmigen, aus Eisenblech bestehenden Heizraum eines Gasofens mittelst Asbestschnur eingedichtet war. Mit Hilfe eines miteingebauten Thermoelements von Le Chatelier konnte die Temperatur in der Mitte des Heizraums gemessen werden. Das eine Ende des Porzellanrohrs trug in einem durchbohrten Kautschuckstopfen eine Glaskapillare, durch die nur trockner, vom Sauerstoff befreiter Wasserstoff eintrat. Das andere Ende war mittelst eines weiten Glasrohrs nacheinander mit einer Saugflasche, einem Manometer und einer Saugpumpe verbunden.

Die Substanz wurde in einem Porzellanschiffchen in die Mitte des Rohrs eingeführt und nachdem die Apparatur mit Wasserstoff gefüllt war, evakuiert bis zu einem Druck von 20—25 mm. Bei einer Temperatur von 300° traten weiße Dämpfe von Bromammonium auf, die sich an den kälteren Stellen des Rohrs sowie in der Vorlage kondensierten. Der Druck blieb im Anfang infolge von Ammoniakentwicklung ziemlich unkonstant. Nach 8-stündigem Erhitzen traten keine weißen Dämpfe mehr auf, sodaß das Erhitzen unterbrochen und das Glühprodukt im Wasserstoffgas erkalten gelassen wurde.

Das Sublimat war ein lockeres, weiches Mehl und erwies sich als siliciumfreies Bromammonium.

Der Schiffcheninhalt bestand nach dem Erhitzen aus einer leichten, weißen, salzig schmeckenden Masse, die, wie die Analyse zeigen wird, noch stark bromhaltig war.

Der Versuch lehrte, daß es nicht möglich war, die gewünschte Reaktion durchzuführen. Es ist auch anzunehmen, daß bei höherer Temperatur im

Vakuum ähnliche Resultate erhalten werden. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Erhitzen von Siliciumbromidammoniak bei gewöhnlichem Druck in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorzunehmen.

Da beim Erhitzen von $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ im Stickstoffgas dasselbe Resultat wie beim Erhitzen im Wasserstoffgas erzielt wurde, soll hier nur die Beschreibung der beim Erhitzen im Wasserstoffgas beobachteten Erscheinungen angeführt sein.

## Erhitzen von $Si\,Br_4 6\,NH_3$ in einer Wasserstoffatmosphäre bei gewöhnlichem Druck.

Zum Erhitzen diente ein Platinfolienofen von Heräus, in dem die Temperatur sich leicht und bequem regulieren ließ. Sein Widerstand gestattete bei 65 Volt Spannung und 30 Ampère Stromstärke die erforderliche Temperatur von 1000° hervorzubringen. In diesem Ofen wurde ein innen und aussen glasiertes Porzellanrohr gut mit Asbestschnur eingedichtet, wobei ein Thermoelement von Le Chatelier, das von 20 zu 20° abzulesen gestattete, mit eingebaut wurde. Vor jedem Versuch wurde das Porzellanrohr durch Erhitzen in einem Verbrennungsofen scharf vorgetrocknet, dann in einem Porzellanschiffchen die Substanz in die Mitte des Rohrs eingeführt und, nachdem die Luft vollständig durch Wasserstoff verdrängt war, der Strom eingeschaltet. Sobald die Temperatur auf 300—400° gestiegen war, entwickelten sich weiße Dämpfe von Bromammonium neben viel Ammoniak. Mit dem Steigen der Temperatur nahm diese Bromammonium- und Ammoniakabgabe zu, bis sie nach 5—6stündigem Erhitzen auf 1000° ganz aufhörte.

Das Bromammonium hatte sich im hintern, kälteren Teil des Rohrs in steinharter, strahlig krystallinischer, grünlich durchscheinender Form, in der

Vorlage als weißes Pulver angesammelt und erwies sich als siliciumfrei.

Der Schiffcheninhalt hatte sich in eine lockere, weiße, bromfreie Masse verwandelt.

Das Produkt enthielt viel Kieselsäure beigemengt. Deshalb wurde versucht, durch Verwendung eines anderen, leicht in sauerstoff-freiem Zustande erhaltbaren Gases, das bromfreie Produkt schneller und in ziemlich kieselsäurefreiem Zustand zu gewinnen. Den genannten Anforderungen entsprechend erwies sich das Ammoniak.

### Erhitzen von $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ im Ammoniakgas bei gewöhnlichem Druck.

Für diese Operation diente dieselbe Apparatur wie sie zum Erhitzen von Siliciumbromidammoniak im Wasserstoffstrom benützt wurde. Das Ammoniak wurde einer Bombe entnommen und mit Natronkalk gut vorgetrocknet.

Merkwürdig ist die Erscheinung, daß beim Erhitzen von Siliciumbromidammoniak im Ammoniakstrom auf eine Temperatur von 900° schon nach 3 Stunden ein bromfreier Körper resultierte.

Es hat demnach das Ammoniak die Abspaltung des Broms beschleunigt.

Ein weiterer Vorteil des Erhitzens im Ammoniakstrom bestand darin, daß das Produkt wenig Kieselsäure enthielt, sodaß es für weitere Untersuchungen benützt werden konnte.

Bei dem Erhitzen im Wasserstoff- und Ammoniakstrom durfte das Porzellanrohr nicht zu eng genommen werden, da sonst leicht Verstopfungen durch das Sublimat eintraten.

## Analyse der im Vakuum, Wasserstoff- und Ammoniakstrom dargestellten Glühprodukte des $Si\ Br_4\ 6\ NH_3$

Das im Vakuum hergestellte Produkt unterschied sich von den beiden andern Körpern, daß es ähnlich wie das Ausgangsmaterial schon durch Wasser vollständig zersetzt wurde. Nachdem die qualitative Analyse das Vorhandensein von Silicium, Brom und Ammoniak festgestellt hatte, wurde die quantitative Analyse in derselben Weise ausgeführt, wie bei $Si\ Br_4\ 6\ NH_3$.

Ein anderes Verhalten und eine andere Zusammensetzung zeigte sich bei den im Wasserstoff- und Ammoniakgas bei höherer Temperatur dargestellten Körpern. Wie die qualitative Untersuchung ergab, waren sie vollständig bromfrei und bestanden daher nur aus Silicium, Stickstoff- und Wasserstoff. Die Abwesenheit des Broms bewirkte in ihnen eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und Laugen, als diese dem $Si\ Br_4\ 6\ NH_3$ und dem im Vakuum erhaltenen Produkt eigen war. Die quantitative Analyse gestaltete sich daher bei ihnen wesentlich anders wie bei den bromhaltigen Körpern.

### Bestimmung des Siliciums.

Das Silicium konnte in bekannter Weise so bestimmt werden, daß die Substanz durch Schmelzen mit Natrium-Kaliumkarbonat zersetzt und durch Eindampfen der Schmelze mit Salzsäure die Kieselsäure zur Abscheidung gebracht und gewogen wurde. Weit bequemer und genauer erwies sich eine andere Methode, die auf der Eigenschaft der zu analysierenden Körper beruhte, durch Erhitzen im Sauerstoffgas vollständig zu verbrennen zu Kie-

selsäure, Stickstoff und Wasser. Eine gewogene Menge der Substanz wurde in einem Rose'schen Tigel im Sauerstoffgas zunächst schwach bis zur Beendigung der sichtbaren Verbrennung, dann sehr heftig mit der Gebläseflamme erhitzt, um die letzten Stickstoffspuren zu entfernen. Im Gegensatz zu der vorher erwähnten Methode hatte letztere weiter den großen Vorzug, daß zu den einzelnen Bestimmungen geringe Mengen des nicht in größerer Qantität zur Verfügung stehenden Körpers genügten.

Das Erhitzen an der Luft erforderte eine zu lange Zeit, als daß es für quantitative Zwecke hätte in Betracht kommen können.

## Bestimmung des Stickstoffs.

Eine vorhergehende kurze Untersuchung der in oben beschriebener Weise erhaltenen wasserstoffhaltigen Siliciumstickstoffverbindungen zeigte, daß der Stickstoff in weitaus loserem Verbande mit Silicium vorlag wie bei den wasserstofffreien Siliciumstickstoffverbindungen. Ein ca. 10 Minuten langes Kochen mit Alkalilösungen genügte schon, um den Stickstoff vollständig in Form von Ammoniak abzuspalten. Von dieser Eigenschaft wurde bei der Stickstoffbestimmung Gebrauch gemacht. Zur Kontrolle der auf diese Weise erhaltenen Resultate wurde die Stickstoffbestimmung noch nach den andern zur Verfügung stehenden Methoden ausgeführt. Engelhardt[1]) gibt eine Zusammenstellung und nähere Beschreibung dieser Methoden in der modifizierten und schwierigen Form, wie diese sich für die Bestimmung des Stickstoffs in den von ihm dargestellten wasserstofffreien Siliciumstickstoffverbindungen als notwendig erwies. In wesentlich vereinfachter Weise gelangten diese Methoden bei den von mir erhaltenen wasserstoffhaltigen Produkten

1) Dissertation. K. Techn. Hochschule, München 1909.

zur Anwendung, wobei folgende Reihenfolge eingehalten wurde:

1. Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.
   a) Kochen mit wässerigen Alkalihydroxydlösungen
   b) Kjeldahl'sche Methode
2. Bestimmung des Stickstoffs in elementarer Form
   a) Dumas'sche Methode
   b) Schmelzen mit Aetzkali und Oxydation des gebildeten Gases mit Kupferoxyd.

Kochen mit wässerigen Alkalihydroxydlösungen.

In dem schon oben beschriebenen Destillationsapparat zur Ammoniakbestimmung wurde die Substanz bei vorgelegter $^1/_{10}$ n-Säure mit starker Kali- bezw. Natronlauge solange gekocht, bis eine klare Lösung von Kali- bezw. Natronsilikat entstand. Das Kochen dauerte, wie schon erwähnt, ca. 10 Minuten. Das heftige Stoßen der alkalischen Flüssigkeit konnte dadurch vermieden werden, daß von Anfang an Luft durch die Flüssigkeit gesaugt wurde. Nach Beendigung der Zersetzung wurde die vorgelegte Säure mit $^1/_{10}$ n-Sodalösung zurücktitriert.

Kjeldahl'sche Methode.

Konzentrierte Schwefelsäure ohne Zusatz von Oxydationsmitteln bewirkte nach $1\,^1/_2$stündigem Erhitzen mit der Substanz vollständige Zersetzung in Kieselsäure und Ammoniak. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren der Kieselsäure wurde aus dem Filtrat durch Behandeln mit Kalilauge sämtlicher Stickstoff als Ammoniak gewonnen.

Dumas'sche Methode.

Die wasserstofffreien Siliciumstickstoffverbindungen lassen sich sehr schwer nach dieser Mehode

oxydieren; mit einem Gemenge von 1 Tl. Bleichromat, 1 Tl. Bleioxyd und 1 Tl. Bleisuperoxyd mußte Engelhardt bis auf 1000° erhitzen, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken. Die Verwendung von Bleisuperoxyd verursachte bei ihm wiederholte starke Verunreinigung des entwickelten Gases durch Sauerstoff. Wesentlich leichter gestaltete sich diese Methode bei den von mir erhaltenen wasserstoffhaltigen Siliciumstickstoffverbindungen. Bei genügend langem Erhitzen mit Kupferoxyd konnte schon aller Stickstoff gewonnen werden. Da aber doch die Gasentwicklung etwas zu träge und das Kupferoxyd nach jedem Versuch durch Kieselsäure verunreinigt war, mußte ein anderes Oxydationsmittel gewählt werden. Frei von diesen Uebelständen erwies sich ein Gemenge von 1 Tl Pb $Cr O_4$ und 1 Tl Pb O. Beim Erhitzen der Substanz mit diesem Oxydationsgemisch auf 600—700° war die Stickstoffentwicklung nach 10—15 Minuten beendigt. Die Ausführung der Bestimmung gestaltete sich folgender Massen:

Das innige Gemenge von Substanz und Oxydationsgemisch wurde in einem Schiffchen in ein Porzellanrohr eingeführt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre im Verbrennungsofen erhitzt. Das entwickelte Gas passierte zunächst einige blanke Kupferstopfen zur Reduzierung evt. vorhandener nitroser Gase und wurde dann in einem Eudiometer aufgefangen, aus dem es in eine Hempel'sche Bürette gedrückt und analysiert werden konnte.

Die Analyse ergab eine sehr geringe Verunreinigung des Gases durch Sauerstoff.

Der Schiffcheninhalt bestand am Schluße des Erhitzens aus einer schwarzen, gesinterten, metallisch glänzenden Masse.

### Schmelzen mit Aetzkali und Oxydation des gebildeten Gases mit Kupferoxyd.

Die Erscheinung, daß beim Zersetzen von Nitriden durch Schmelzen mit Aetzalkali der Stickstoff nicht quantitativ, sondern zum Teil auch in elementarer Form abgespalten wird, veranlaßte Weiss und Riedelbauch[1]), zum Zwecke der quantitativen Stickstoffbestimmung das entwickelte Gas mittelst Kupferoxyd zu elementarem Stickstoff zu oxydieren. Die Art der von ihnen beschriebenen Ausführung gestattete keine guten Resultate. Engelhardt fand, daß der Stickstoff immer stark durch Wasserstoff und Kohlenoxyd verunreinigt war. Diese Verunreinigungen beliefen sich bei ihm in einem Falle auf 41 %. Offenbar war dieser Gehalt an fremden Gasen durch die Verwendung eines eisernen Zersetzungsrohrs bedingt.

Es lag auf der Hand, daß diese Mängel zu beseitigen wären, sobald es möglich wäre, das eiserne Zersetzungsrohr durch ein Porzellan- oder Glasrohr zu ersetzen. Dieses wurde mir dadurch möglich, daß ich die Zersetzung in einer Nickelhülse vornahm, durch deren Poren wohl das entwickelte Gas, nicht aber das Aetzkali austreten konnte. Diese Hülse hatte eine Länge von circa 15 cm und einen solchen Durchmesser, daß es in das benützte Porzellanrohr hineinpaßte. An beiden Enden waren Poren angebracht, damit der Kohlensäurestrom durch die Hülse streichen und allen Stickstoff daraus verdrängen konnte. Die Hülse konnte an einem Ende geöffnet und durch die Öffnung ein Nickelschiffchen eingeführt werden.

Bei Beginn einer jeden Bestimmung wurden in dem Schiffchen zunächst eine Stange Aetzkali eingeschmolzen, die erkaltete Schmelze mit einem Staniolblatt bedeckt und auf dieses dann die ge-

1) Lieb, Ann. 355, 97.

wogene Substanz gebracht. Das Schiffchen wurde hierauf in die Hülse und diese in das Porzellanrohr eingeschoben. Zur Oxydation des Ammoniaks diente eine circa 50 cm lange Kupferoxydschicht. Die Erhitzung wurde in einem Verbrennungsofen vorgenommen, die Gasentwicklung ging sehr rasch vor sich und war in einigen Minuten beendigt. Der in einem Azotometer aufgefangene Stickstoff zeigte einen geringen Gehalt an Wasserstoff.

## Bestimmung des Wasserstoffs.

Ein gut getrocknetes Gemisch von einem Teil Pb O + einem Teil Pb Cr $O_4$ wurde mit der Substanz gut gemengt und in einem Porzellanschiffchen in ein schwer schmelzbares Verbrennungsrohr eingeführt. Auf das Schiffchen folgte zunächst eine reduzierte Kupferspirale und dann eine Kupferoxydschicht. In bekannter Weise wurde dann die Verbrennung der Substanz durchgeführt, indem das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorkalziumröhrchen aufgefangen wurde.

## Analysen.

1. Analysen des im Vakuum hergestellten Produkts.

Si-Bestimmung

0,1092 g Subst. gaben 0,1010 g Si $O_2$ entspr. 43,46 % Si
0,1261 g „ „ 0,1159 g „ „ 43,18 „
Mittel: 43,32 % Si

Br-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $NO_3$ Lös. | % Br |
|---|---|---|
| 0,0891 g | 1,6 ccm | 14,01 |
| 0,1312 g | 2,1 ccm | 13,82 |
| | Mittel: | 13,92 % Br |

$NH_3$-Bestimmung

0,1046 g Subst. neutralis. 26,1 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 43,47 % $NH_3$

0,1208 g Subst. neutralis. 30,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 43,21 % $NH_3$

Mittel: 43,34 % $NH_3$

Zusammensetzung des analysierten Körpers.

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 43,32 % |
| Br | = | 13,92 % |
| $NH_3$ | = | 42,34 % |
| | | 99,58 % |

Aus diesen Zahlen läßt sich keine einfache Formel für den analysierten Körper berechnen. Doch ist aus ihnen ersichtlich, daß durch das Erhitzen im Vakuum das $SiBr_4$ 6 $NH_3$ eine bedeutende Anreicherung seines Silicium- und Ammoniakgehalts erfahren hatte, wenngleich es auf diese Weise nicht möglich war, das Brom, das in Form von Bromammonium unter diesen Bedingungen leicht hätte hinweggehen müssen, vollständig zu eliminieren.

2. Analyse des im Wasserstoffstrom dargestellten Produkts.

Si-Bestimmung

0,1156 g Subst. gaben 0,1377 g $SiO_2$ entspr. 55,86 % Si

0,2031 g „ „ 0,2407 g „ „ 55,72 „

Mittel: 55,79 % Si

N-Bestimmung

a) Kochen mit Kalilauge.

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | % N |
|---|---|---|
| 0,0634 g | 16,9 ccm | 37,38 |
| 0,0534 | 14,9 ccm | 37,45 |
| | | Mittel: 37,42 % N |

b) Schmelzen mit Ätzkali und Oxydation des $NH_3$ mit Cu 0.

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Subst. | 0,0523 g | 0,0641 g |
| Entw. Gasm. | 19,4 ccm $^{b}/_{21}$ $^{0}$ C | 21,1 ccm $^{b}/_{19}$ $^{0}$ C |
| H | 1,2 „ | 0,5 „ |
| Reiner N | 18,2 ccm | 20,6 ccm |
| Barom. | 719,5 mm $^{b}/_{20}$ $^{0}$ | 719,5 mm $^{b}/_{20}$ $^{0}$ C |
| Red. Barom. | 702 „ | 702 „ |
| % N | 37,42 % | 36,82 % |

Mittel: 37,12 % N

c) Erhitzen mit 1 Tl Pb Cr $0_4$ + 1 Tl Pb 0

| | I. | II. |
|---|---|---|
| Subst. | 0,0501 g | 0,0491 g |
| Entw. Gasm. | 17,5 ccm $^{b}/_{19}$ $^{0}$ C | 17,7 ccm $^{b}/_{19}$ $^{0}$ C |
| 0 | 0,3 „ | 0,5 „ |
| Reiner N | 17,2 ccm | 17,2 ccm |
| Barom. | 718,5 mm $^{b}/_{18}$ $^{0}$ C | 718,5 mm $^{b}/_{18}$ $^{0}$ C |
| Red. Barom. | 708,0 „ | 708,5 „ |
| % N | 37,45 % | 38,45 % |

Mittel: 37,95 % N

Mittel aus sämtlichen Resultaten: 37,50 % N

$H_2$-Bestimmung

| Angew. Subst. | Zunahme d. Ca $Cl_2$ röhrchen | % H |
|---|---|---|
| 0.1591 g | 0,0135 g | 0,92 |
| 0,1463 g | 0,0099 g | 0,70 |
| | | Mittel: 0,81 % H |

Zusammensetzung des analysierten Körpers.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Si | = | 55,79 % | bezw. | | Si | = | 50,55 % |
| N | = | 37,50 % | | | N | = | 37,50 % |
| H | = | 0,81 % | | | H | = | 0,81 % |
| 0 | = | 5,90 % | (Diff.) | | Si $0_2$ | = | 11,14 % |
| | | 100,00 % | | | | | 100,00 % |

Das atomistische Verhältnis berechnet sich daraus zu:

Si : N : H = 2 : 2,984 : 0,910 = 2 : 3 : 1

In dem analysierten Produkt liegt also ein Körper von der Formel $Si_2 N_3H$ in einem durch Kieselsäure verunreinigten Zustand vor.

## 3. Analyse des im Ammoniakstrom dargestellten Produkts.

Si-Bestimmung

0,2425 g Subst. gaben 0,2936 g Si $0_2$ entspr. 56,92 % Si
0,2531 g „ „ 0,3057 g Si „ „ 56,80 „
Mittel: 56,86 % Si

N-Bestimmung

a) Kochen mit Kalilauge.

0,0843 g Subst. neutralis. 24,5 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 40,63 % N
0,0652 g Subst. neutralis. 19,0 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 40,86 % N
0,1013 g Subst. neutralis. 29,6 ccm $^1/_{10}$ n-Säure entspr. 40,92 % N
Mittel: 40,80 % N

b) Schmelzen mit Aetzkali und Oxydation des NH 3 mit Cu 0.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Subst. | 0,0957g | 0,0851 g | 0,0791 g |
| Entw. Gasm. | 36,7 ccm $b_{/20}$ °C | 32,2 ccm $b_{/21}$ ° C | 30,7 ccm $b_{\|24}$ ° |
| H | 0,4 „ | 0,3 „ | 0,3 |
| Reiner N | 36,3 ccm | 31,9 ccm | 30,4 ccm |
| Barom. | 718,5 $b_{/20}$ ° C | 730,5 mm $b_{\|21}$ ° C | 718 mm $b_{\|24}$ ° C |
| Red. „ | 702,5 | 714,5 mm | 701,5 mm |
| % N | 41,23 % | 40,85 % | 40,71 % |

Mittel: 40,93 % N

c) Erhitzen mit 1 Tl. Pb Cr $0_4$ + 1 Tl. Pb 0.

| | I | II |
|---|---|---|
| Subst. | 0,0631 g | 0,0591 |
| Entw. Gasm. | 25,1 ccm $b_{\|24}$ ° C | 18,4 ccm $b_{\|21}$ ° C |
| 0 | 1,2 „ | 0,8 |
| Reiner N | 23,9 ccm | 17,6 ccm |
| Barom. | 714 mm $b_{\|24}$ ° C | 720 mm $b_{\|21}$ ° |
| Red. Barom. | 695 „ | 703,5 mm |
| % N | 39,85 % | 40,31 % |

Mittel: 40,08 % N

Mittel aus sämtlichen Resultaten: 40,60 % N

N-Bestimmung

| Angew. Subst. | Zunahme d. Ca $Cl_2$-röhrch. | % H |
|---|---|---|
| 0,2191 g | 0,0207 g | 1,04 |
| 0,2031 g | 0,0144 g | 0,80 |

Mittel: 0,92 % H

Zusammensetzung des analysierten Körpers.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Si | = 56,86 % | bezw. | Si | = | 55,42 % |
| N | = 40,60 % | | N | = | 40,60 % |
| H | = 0,92 % | | H | = | 0,92 % |
| 0 | = 1,62 % (Diff.) | | Si $0_2$ | = | 3,06 % |
| | 100,00 % | | | | 100,00 % |

Aus dieser prozentischen Zusammensetzung berechnet sich das atomistische Verhältnis zu:

$$Si : N : H = 2 : 2{,}974 : 0{,}942 = 2 : 3 : 1$$

Auch hier liegt ein Körper von der Zusammensetzung $Si_2N_3H$ vor, aber in einem bedeutend konzentrierteren Zustande wie der im Wasserstoffstrom dargestellte.

Die Analysenergebnisse zusammenfassend, kann man sagen, daß beim längeren Erhitzen von $Si\,Br_4$ $6\,NH_3$ auf 900—1000° in einer sauerstofffreien Atmosphäre eine reine Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung, nämlich das Silikam oder Siliciumstickstoffimid ($Si_2N_3H$) entsteht. Die Geschwindigkeit der bei diesem Uebergang stattfindenden Brom-ammonium- und Ammoniakabgabe ist im Ammoniakgas eine wesentlich schnellere wie im Wasserstoffgas.

Es ist merkwürdig, daß Schützenberger und Colson[1]) durch Erhitzen des analogen $Si\,Cl_4$ $6\,NH_3$ im Wasserstoffgas einen chlorhaltigen Körper erhalten haben wollen, dem sie zuerst die Formel $Si_8\,N_{10}\,Cl_3\,H$, später $Si_5\,N_6\,Cl_2$ gaben. Ich unterzog diese Angaben einer Nachprüfung, kam aber zu dem gleichen Ergebnis wie beim Erhitzen von $Si\,Br_4$ $6\,NH_3$ im Wasserstoffstrom. Es handelte sich bei ihrem Körper allem Anschein nach um ein Gemenge des unzersetzten $Si\,Cl_4$ $6\,NH_3$ mit dem fertigen $Si_2\,N_3\,H$, aus dem sie beim längeren und stärkeren Erhitzen sicherlich reines $Si_2\,N_3\,H$ erhalten hätten.

Eine Untersuchung des Siliciumstickstoffimids oder Silikams, das man auch durch Erhitzen von Siliciumdiimid in einem indifferenten Gase, sowie durch Erhitzen von $Si\,Cl_4$ $6\,NH_3$ im Ammoniakgase dargestellt hatte, schien sehr notwendig, da

1) Compt. rend. 89. 644

es wegen seiner unerforschten Natur oft mit den durch direkte Vereinigung der Elemente erhaltenen Siliciumstickstoffverbindungen gleichgestellt wurde, denen es durch sein grundverschiedenes Verhalten gerade gegenübersteht.

Zu folgenden Untersuchungen wurde das im Ammoniakgas dargestellte Produkt benutzt, welches das Silikam im konzentriertesten Zustande enthielt.

## Das Siliciumstickstoffimid oder Silikam ($Si_2N_3H$).

### Physikalische Eigenschaften.

Das Silikam ist ein schneeweißes, sehr voluminöses, leicht zerstäubendes, geschmack- und geruchloses, bei 180facher Vergrößerung amorph erscheinendes Pulver. Beim Erhitzen ist keine Veränderung seiner Farbe wahrzunehmen. Bringt man aber eine kleine Menge in eine Platinöse in den Saum einer farblosen Bunsenflamme, so zeigt sich grünlich-gelbe Phosphoreszenz, die von langsamer Oxydation des Silikams begleitet und hervorgerufen wird.

Spezifisches Gewicht

| | | |
|---|---|---|
| Volumen des Pyknometers | 9,9836 ccm | $^{b}/_{20}{}^{0}$ C |
| Pyknometer leer | 11,3579 g | |
| „ „ + Subst. | 11,5400 „ | |
| Angewandte Subst. | 0,1821 g | |
| Pyknometer + $CCl_4$ | 27,3423 g | $^{b}/_{20}{}^{0}$ C |
| „ „ + Subst. + $CCl_4$ | 27,4472 | $^{b}/_{17}{}^{0}$ C |
| | 27,4472 | „ |
| | 27,4486 | „ |

Aus diesen Zahlen berechnet sich das spezifische Gewicht des Silikams auf den luftleeren Raum bezogen, zu:

2,014
2,014
2,034
Mittel: 2,021

Aus dem spezifischen Gewicht des mit Kieselsäure verunreinigten Körpers läßt sich das spezifische Gewicht des reinen Siliciumstickstoffimids nach folgender Formel berechnen (Engelhardt):

$$x = \frac{a.\ s.\ c}{100\ c - b.\ s.}$$

a = Prozentgehalt an Silikam
b = „ „ „ Si $0_2$
s = das ermittelte spez. Gewicht d. verunreinigten Körpers
c = das ermittelte spez. Gewicht d. beigemengten Si $0_2$ = 2.20 für amorphe Si $0_2$ (nach Schaffgotsch)

Für das reine Silikam findet man das spez. Gewicht: 2,015.

## Chemische Eigenschaften.

### Verhalten gegen Hydroxylionen.

Der Gehalt an Wasserstoff bedingt in dem Silikam eine viel geringere Beständigkeit den Hydroxylionen gegenüber wie diese den wasserstoff-freien Siliciumstickstoffverbindungen eigen ist. Schon die wenigen Hydroxylionen des schwach dissoziierten Wassers genügen, um schon bei gewöhnlicher Temperatur einen großen Teil des vorhandenen Stickstoffs in Form von Ammoniak abzuspalten.

Folgende Tabelle zeigt uns die fortschreitende Zersetzung des Silikams bei Einwirkung von kaltem Wasser (ca. 15°):

| Subst. | Zeit d. Einwirk. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | % N |
|---|---|---|---|
| 0,0437 g | 2 Std. | 3,2 ccm | 10,30 |
| + 200 ccm $H_2O$ | 24 „ | 2,2 „ | 7,09 |
| | 3 Wochen | 0,4 „ | 1,37 |
| | | | 18,76 % N |

Durch Auftreten von Ammoniak schlug die rote Farbe in gelb um; es wurde dann soviel $^1/_{10}$ n-Säure hinzufließen lassen, bis die Rotfärbung sich wieder einstellte.

Wie ersichtlich, geht die Abspaltung des Stickstoffs im Anfang sehr rasch vor sich, mit abnehmendem Stickstoffgehalt verlangsamt sich aber dieser Vorgang derart, daß selbst nach mehreren Wochen keine vollständige Zersetzung der Substanz bewirkt wurde.

Wird in einem Koordinatensystem die Zeit auf die Abszissenachse, die Prozente des abgespaltenen Stickstoffs auf die Koordinatenachse aufgetragen, so erhält man durch Verbinden der Schnittpunkte eine Kurve, die am Anfang sehr rasch gegen die Abszissenachse fällt, um sich am Schluße äusserst langsam der letzteren zu nähern.

Schneller wird Silikam beim Kochen mit Wasser zersetzt, wie folgende Tabelle zeigt:

| Subst. | Zeit d. Einwirk. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | Abgesp. % N |
|---|---|---|---|
| 0,0707 g | 5 Min. | 7,3 ccm | 14,57 |
| | 10 „ | 3,54 „ | 7,07 |
| | 15 „ | 2,45 „ | 4,81 |
| | 30 „ | 2,3 „ | 4,53 |
| | 60 Min. | | 30,98 % N |

Das Kochen wurde in einem langhalsigen Kölbchen mit vorgeschaltener Vollhard'scher Vorlage vorgenommen, in der das entwickelte Ammoniak in $^1/_{10}$ n-Säure aufgefangen und durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ n-Sodalösung bestimmt wurde.

Da das Kochen mit sehr heftigem Stoßen verbunden war, mußte konstant Luft durch die siedende Flüssigkeit gesaugt werden.

Auch hier läßt sich im Koordinatensystem eine Kurve zeigen, die am Anfang sehr schnell fällt, um dann äusserst langsam der Abszissenachse sich zu nähern.

Die mit fortschreitender Stickstoffabnahme verlangsamte Abspaltung desselben kann auf ganz mechanische Weise dadurch erklärt werden, daß die sich bildende hydratisierte Kieselsäure das unveränderte Produkt umhüllt und die weitere Einwirkung des Wassers erschwert. Die Zersetzung durch Wasser vollzieht sich nach folgender Formelgleichung:

$$Si_2\ N_3H\ +8\ H_2\ 0 = 2\ Si\ (0H)_4 + 3\ NH_3$$

Es ist eigenartig, daß bis jetzt in der Literatur das Silikam als sehr beständig gegen Wasser erklärt wird.

Viel schneller erfolgt die Zersetzung mit Lösungen von starker $0H^-$ Konzentration wie Alkalicarbonatlösungen. Mit diesen gekocht entsteht schon nach 10 Minuten eine klare Lösung von Alkalisilikat, während sämtlicher Stickstoff abgespalten ist:

$$Si_2\ N_3\ H\ +8\ K\ 0H\ +\ aq.\ =\ 2\ Si\ (0K)_4 + 3\ NH_3 + aq.$$

Noch schneller erfolgt die Zersetzung beim Schmelzen mit Aetzkali oder -natron.

## Verhalten gegen Säuren.

Von allen Säuren wirkte am energischsten Flußsäure auf Siliciumstickstoffimid. Darin zeigt sich auch ein merkwürdiger Unterschied von den Nitriden, die nicht von HF zersetzt werden. Unter Zischen entstand eine klare Lösung von Ammoniumsiliciumfluorid. Beim Eindampfen der Lösung ver-

flüchtigte sich die überschüssige HF, sowie ein Teil des $Si F_4$, während das Doppelfluorid zurückblieb und rückstandslos hinwegsublimiert wurde:

$$2 Si_2 N_3 H + 22 HF = 3 Si F_6 (NH_4)_2 + Si F_4$$

Wurde die Lösung des Silikams in HF mit konz. Schwefelsäure eingedampft, so blieb aller Stickstoff in Form von Ammonsulfat zurück, indem das Ammoniumsiliciumfluorid zersetzt wurde.

Mit konz. Salpetersäure war keine sichtbare Reaktion zu beobachten.

Konz. Schwefelsäure bewirkte nach 1½ stündigem Erhitzen vollständige Abspaltung des Stickstoffs. In der Lösung befand sich dieser in Form von Ammonsulfat.

## Verhalten gegen Sauerstoff.

Silikam verbrannte mit intensiv heller Flamme sehr heftig in einer Sauerstoffatmosphäre, wobei elementarer Stickstoff, Wasser und $Si 0_2$ auftraten:

$$2 Si_2 N_3 + 5 0 = 2 Si 0_2 + 3 N_2 + H_20$$

Ohne sichtbare Verbrennung oxydierte sich Silikam beim Erhitzen an der Luft. Bei diesem Vorgang wurde der Stickstoff sehr langsam abgespalten:

| Subst. | Dauer d. Erhitzung | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | Geh. d. erhitzten Subst. an % N |
|---|---|---|---|
| 0,0500g | 5 Min. | 4,50 | 17,9 ccm |
| 0,0652g | 15 „ | 1,81 | 8,4 „ |
| 0,1003g | 30 „ | 1,25 | 8,9 „ |
| 0,0829g | 90 „ | 0,92 | 5,4 „ |

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurde im Anfang die Substanz ziemlich rasch oxydiert; mit dem Abnehmen des Stickstoffgehalts aber verlangsamte sich die Oxydation derart, daß selbst nach 1½ stün-

digem, heftigem Erhitzen mit der Gebläseflamme noch 0,92 % N vorhanden waren. Wird auch hier der abgegebene Stickstoff nach den verschiedenen Erhitzungsstadien in einem Koordinatensystem auf die Koordinatenachse, die Erhitzungszeiten auf die Abszissenachse aufgetragen, so erhält man ein ganz ähnliches Bild wie bei den beiden vorhergehenden Kurven.

Die Erklärung für diese Erscheinung wird auch hier am besten dadurch gegeben, daß mit fortschreitender Zersetzung die entstehende Kieselsäure eine immer dichter werdende Hülle um unzersetzte Substanz bildet, welche den Zutritt des Luftsauerstoffs in nur sehr gehemmter Weise erlaubt.

Viel energischer reagierte Siliciumstickstoffimid mit Sauerstoff in Status nascendi. Die Verbrennung war in diesem Falle eine so heftige, daß ein großer Teil des Stickstoffs zu salpetriger Säure oxydiert wurde.

Wurde so z. B. Bleisuperoxyd mit Silikam erhitzt, so verbrannte dieses unter Knistern und mit glänzender Feuererscheinung zu Kieselsäure, Wasser und Stickdioxyd, während ein Teil des Bleisuperoxyd zu metallischem Blei, ein anderer zu gelbem Bleioxyd reduziert wurde. Wurde das Erhitzen in einer Glasretorte vorgenommen und die entwickelten Gase in Kalilauge geleitet, so konnte man in dieser leicht Salpeter- bezw. salpetrige Säure nachweisen.

In ähnlicher Weise wurde Mennige reduziert, wobei ebenfalls metallisches Blei und gelbes Bleioxyd auftrat.

Noch lebhafter wie mit Bleisuperoxyd und Mennige ist die Reaktion mit Kaliumchlorat. Wird dieses mit überschüssigem Siliciumstickstoffimid gemengt und dann durch schwaches Erhitzen auf die Reaktionstemperatur gebracht, so erfolgt die Verbrennung in einigen Sekunden und ist mit starkem

blendendem Lichteffekt begleitet. Bei der Reaktion tritt freies Chlor auf. Der Stickstoff verbrennt dabei ebenfalls zu $NO_2$.

Das Auftreten von Chlor beobachtete auch Rose[1]) beim Erhitzen von Phospham mit Kaliumchlorat.

Von dem Glührückstand ging beim Behandeln mit Wasser Nitrat in Lösung.

Kaliumbromat bewirkte, wenn auch nicht in so lebhafter Weise wie Bleisuperoxyd und Kaliumchlorat ebenfalls eine sichtbare Verbrennung des Silikams unter Auftreten von salpetriger Säure.

Durch Erhitzen mit Natriumsuperoxyd im Silbertiegel fand unter zischendem Geräusch rasche Zersetzung des Silikams statt. Beim Auslaugen mit Wasser ging Natriumsilikat und Natriumnitrat in Lösung. Offenbar vollzog sich die Zersetzung zum Teil nach der Formel:

$$12\ Na_2O_2 + Si_2N_3H = 2\ Si(ONa)_4 + 3\ NaNO_3 + NaOH + 6\ Na_2O.$$

In ebenso energischer Weise wurden Molybdän- und Chromsäure ($MoO_3$ bezw. $CrO_3$) in niedere Oxydationsstufen übergeführt.

## Verhalten gegen Oxyde.

Das Silikam vermag nicht nur Super- und Peroxyde sowie andere sauerstoffreiche Verbindungen in niedere Oxydationsstufen überzuführen, es ist sogar im Stande, vielen Oxyden den Sauerstoff zu entziehen, allerdings nicht unter Feuererscheinung. So vermochte es bei höherer Temperatur CuO, HgO, CdO, $Bi_2O_3$ und PbO zu reduzieren.

Ein Gemenge von 1 Tl PbCr$O_4$ + 1 Tl PbO wird bei höherer Temperatur leicht reduziert, von

1) Ann. chem. 11. 139

welcher Eigenschaft bei der Analyse Gebrauch gemacht wurde.

Ein Beispiel für die reduzierende Wirkung des Silikams ist das Verhalten $As_2 O_3$ und $Sb_2O_3$ gegenüber. Wurde nämlich ein Gemenge von Silikam und $As_2 O_3$ bezw. $Sb_2O_3$ in einem Reagenzgläschen erhitzt, so zeigte sich oberhalb der Erhitzungsstelle ein schwarzer Arsen- bezw. Antimonspiegel, während durch den Geruch sowie durch die Gutzeit'sche Probe Arsen- bezw. Antimonwasserstoff nachgewiesen werden konnte. Diese Reduktion verläuft allem Anschein nach, nach folgenden Gleichungen:

$$3\ Si_2\ N_3\ H + 4\ As_2O_3 = As\ H_3 + 7\ As + 6\ Si\ O_2 + 9\ N$$

$$3\ Si_2\ N_3\ H + 4\ Sb_2O_3 = Sb\ H_3 + 7\ Sb + 6\ Si\ O_2 + 9\ N$$

## Verhalten gegen Kohlensäure und kohlensaure Alkalien.

Wurde Silikam in einem Porzellanschiffchen auf helle Rotglut in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt, so zeigte es oberflächlich kohlige Partikelchen, die auf eine Reduzierung der Kohlensäure zu Kohlenstoff hinwiesen.

Beim Schmelzen mit Soda oder Pottasche entsteht nach Wöhler bei Ueberschuß dieser Körper ein Gemenge von Kalium- bezw. Natriumsilikat und -cyanat, bei Ueberschuß des Silikams ein Cyanid. Aus dem Cyanat konnte Wöhler Harnstoff darstellen.

In diesem Verhalten des Silikams zeigt sich wieder die Reduzierung der Kohlensäure zu Kohlenstoff.

## Verhalten gegen Halogene, Stickstoff- und Wasserstoffgase.

Gegen Halogene ist Silikam sehr beständig. Beim Erhitzen im Chlorstrom wurde erst bei heller Rotglut das Auftreten von Salzsäure beobachtet.

Blix und Wirbelauer[1]) wollen durch Erhitzen von Silikam auf 1300—1400° im Stickstoff- und Wasserstoffgas einen wasserstoff-freien Körper von der Formel $Si_3 N_4$ erhalten haben. Nach ihrer Angabe gelang ihnen die Darstellung nur ein einziges Mal.

Wie beständig das Silikam beim Erhitzen ist, beweist die Tatsache, daß es bei mehrstündigem Erhitzen in einem in Kohlenpulver eingebetteten Tigel auf ca. 1300—1400° von seinen Eigenschaften nichts eingebüßt hatte und unter anderm Arsentrioxyd noch zu Arsenwasserstoff reduzierte.

## Verbrennungs- und Bildungswärme.

Da Siliciumstickstoffimid beim Erhitzen im Sauerstoffgas schon bei gewöhnlichem Druck leicht verbrennt, war die Möglichkeit gegeben, seine Zersetzungs- und indirekt daraus seine Bildungswärme bestimmen zu können.

Zur Ausführung dieser Versuche wurde eine Kröcker'sche Bombe benützt unter Anwendung des von Muthmann und Weiß[2]) beschriebenen Verfahrens.

Die Substanz wurde mit Sauerstoff von 30 Atmosphären Druck in einem Chamotteschälchen durch elektrische Zündung verbrannt. Sie schien mit großer Heftigkeit verbrannt zu sein, da das Reaktionsprodukt aus dem Chamottschälchen her-

1) Ber. d. d. Chem. G. 36. 4227.
2) Ann. 331, 37.

ausgeschleudert wurde und die Wandungen und den Boden der Bombe mit einem weißen Anflug bedeckte. Das Reaktionsprodukt war stickstofffrei d. h. bestand nur aus Kieselsäure, die sich in Form von harten Körnern vorfand und im Gegensatz zu unverändertem Material sich rauh anfühlte. Das Verbrennungsgas wurde zur Prüfung auf salpetrige Säure langsam durch eine Jodkaliumlösung streichen lassen; es zeigte sich keine Jodabscheidung, sodaß also angenommen werden konnte, daß der Stickstoff in elementarer Form in Freiheit gesetzt worden war, entsprechend der Formel:

$$2\ Si_2\ N_3\ H + 9\ 0 = 4\ Si\ 0_2 + 3\ N_2 + H_20.$$

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Angew. Subst.[1]) | 0,1102 g | 0,1616 g | 0,1331 g |
| Berechn. reines Silikam | 0,1057 g | 0,1550 g | 0,1277 g |
| Anfangstemp. | 14.013 ° C | 16,041 ° C | 15.490 ° C |
| Endtemp. | 14.131 ° C | 16,212 ° C | 15.608 |
| Temp. Korrektion | — | — | — |
| Temp. Diff. (korrig.) | 0,118 ° | 0,171 ° | 0,118 ° |
| $H_20$ im Kalorim. | 2400 g | 2400 g | 2400 g |
| Wasserwert | 413,8 g | 413.8 g | 413,8 g |
| Gesamtwassermenge | 2813,8 g | 2813,8 g | 2813,8 g |
| Entwickelte Wärmemenge | 332,0 cal | 480,3 cal | 333,2 cal |
| Wärme d. Eisendrahts | 29,65 cal | 31.1 cal | 28,09 cal |
| Wärme d. Silikams | 302.35 cal | 449,2 cal | 361,29 cal |
| Verbrennungswärme d. Silik. pro 1 g | 2860.5 cal | 2898,1 cal | 2829,2 cal |

Mittelwert: 2862,6 cal

Daraus berechnet sich die molekulare Verbrennungswärme zu: 99,93. 2862,6 = 286 059,6 cal. = 286,06 Cal.

1) Die Versuche wurden mit einer 95,94 % Substanz ausgeführt, was bei der Berechnung berücksichtigt werden mußte.

Da der Stickstoff elementar entweicht und daher nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht, da ferner die Verbrennungswärme von Silicium und Wasserstoff gegeben sind, sind alle Voraussetzungen da, um die Bildungswärme aus der gefundenen Verbrennungswärme berechnen zu können.
Dies geschieht auf folgende Weise:

$$Si_2N_3H + \frac{9}{2}O \text{---} 2\,SiO_2 + 3\,N + \frac{H_2O}{2} = a\ Cal$$

$$2\,Si\ (amorph) + 2\,O_2 \text{---} 2\,SiO_2 = b\ ,,$$

$$H + \frac{O}{2} \text{---} \frac{H_2O}{2} = c\ ,,$$

$$B = [\,a - (b+c)\,]\ Cal$$

## Bildungswärme für Silikam.

$a = 286{,}06$ Cal
$b = 2.192 = 384$ Cal
$c = \frac{69{,}0}{2} = 34{,}5$ Cal

In obige Formel eingesetzt erhält man für die Bildungswärme des Siliciumstickstoffimids:

$B = (286{,}06 - (384 + 34{,}5))$ Cal $= 132{,}44$ Cal

Die Bildung des Silikams erfordert demnach die Zuführung einer großen Wärmemenge (rund 132 Cal) oder anders ausgedrückt, das Silikam ist ein stark endothermer Körper.

Auf diesen großen Energiegehalt ist das ganz merkwürdige Verhalten des Silikams zurückzuführen. In seiner großen Tendenz eine stabilere Form anzunehmen, ergreift es leicht jede gebotene Gelegenheit, um durch Zersetzung sich seines großen Energievorrats zu entledigen.

## Siliciumchlorid und Natriumamid.

Zahlreiche Abkömmlinge des Ammoniaks sind auf ihr Verhalten gegenüber $SiCl_4$ untersucht wor-

den. Allem Anschein nach hat man noch nicht versucht, das einfache und naheliegende Derivat des Ammoniaks, nämlich das Natriumamid in dieser Beziehung zu studieren.

Bei der Einwirkung von Natriumamid auf Si $Cl_4$ schienen zwei Möglichkeiten stattfinden zu können; einmal, daß das Natrium, das anderemal, daß der Wasserstoff des Natriumamids mit den Chloratomen des Si $Cl_4$ in Reaktion tritt. Im ersten Falle müßte ein Gemenge von Kochsalz und einer Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung, im zweiten Falle eine natriumsubstituierte Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung neben Salzsäuregas entstehen.

Die Resultate folgender Versuche zeigen, daß keine der beiden Möglichkeiten zutrifft, sondern daß die Reaktion in einem Sinne verläuft, der sehr an das Verhalten des metallischen Natriums erinnert.

Das zu folgenden Versuchen benutzte Natriumamid wurde von Kahlbaum bezogen und war ziemlich rein.

## Einwirkung von Si $Cl_4$ auf ungepulvertes Na $NH_2$.

Als bei einem Vorversuch zu einem in einem Reagenzgläschen befindlichen Stückchen Natriumamid einige Tropfen Si $Cl_4$ gegossen wurden, erfolgte eine explosionsartige Reaktion, welche die Zertrümmerung des Reagenzgläschens bewirkte.

Da dieser Versuch im Zweifel ließ, ob diese heftige Reaktion durch die Einwirkung der beim Zersetzen des Si $Cl_4$ durch die Luftfeuchtigkeit auftretende Salzsäure auf Natriumamid oder durch die Einwirkung von unzersetztem Si $Cl_4$ auf letzteres hervorgerufen worden war, mußte bei einem zweiten Versuch eine Vorrichtung getroffen werden,

die erlaubte, beide Körper frei von Zersetzungsprodukten zusammenbringen zu können.

Dazu diente ein ziemlich komplizierter Apparat, in dem durch einen Wasserstoffstrom das Si $Cl_4$ in beliebiger Menge zu dem Natriumamid gedrückt werden konnte.

Bei dem Zusammentreffen von Si $Cl_4$ mit Natriumamid wurde keine sichtbare Reaktion und keine auf eine Reaktion hindeutende Erwärmung wahrgenommen.

Selbst beim Erhitzen bis zum Siedepunkt des Si $Cl_4$ erfolgte keine Reaktion. Schließlich wurde das Si $Cl_4$ von dem Natriumamid hinwegdestilliert, ohne daß das Natriumamid in sichtbarer Weise sich verändert hätte.

Eine Untersuchung des Na $NH_2$ nach dem Behandeln mit Si $Cl_4$ zeigte, daß die äußerste Schicht etwas Silicium und Chlor aufgenommen hatte. Wenngleich dieser minimale Gehalt an Silicium und Chlor in den äußeren Schichten von den dem Natriumamid immer oberflächlich anhaftenden Zersetzungsprodukten desselben herführen konnte, so war doch die Vermutung nicht unberechtigt, daß das Si $Cl_4$ nur oberflächlich auf das Natriumamid eingewirkt, das entstehende Produkt aber als undurchläßliche Kruste die darunter liegenden Partien von Natriumamid vor weiterer Veränderung durch Si $Cl_4$ geschützt hatte. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Na $NH_2$ in gepulvertem Zustande zu verwenden.

### Einwirkung von Si $Cl_4$ auf gepulvertes Na $NH_2$.

Da Na $NH_2$ beim Pulverisieren an der Luft eine weitgehende, oft explosionsartig verlaufende Zer-

setzung erfährt, wurde die Pulverisierung unter trocknem und reinem Benzol vorgenommen.

Zunächst wurde zu der Suspension von Natriumamid und Benzol Si $Cl_4$ hinzugefügt. Dabei wurde keine Reaktion beobachtet, selbst als erwärmt und die Flüssigkeit abdestilliert wurde.

Bei einem zweiten Versuch wurde gepulvertes Natriumamid zuerst vollständig von dem Benzol befreit und dann das Si $Cl_4$ hinzugegeben. Aber mit dem gleichen Erfolge wie vorher konnte das Si $Cl_4$ von dem Natriumamid abdestilliert werden.

Bei diesen Operationen mußte jede Spur von Feuchtigkeit abgehalten werden, da beim Auftreten von Salzsäure sofort explosionsartige Zersetzung des Amids erfolgte.

Das auf obige Weise behandelte Natriumamid hatte von seinen Eigenschaften nichts eingebüßt und nur Spuren von Silicium und Chlor aufgenommen.

In diesem Verhalten ähnelt das Natriumamid sehr dem metallischen Natrium, über dem man ja bekanntlich auch Si $Cl_4$ abdestillieren kann, ohne daß gegenseitige Einwirkung stattfände.

Schließlich wurde versucht, durch Erhitzen von Natriumamid in Siliciumchloriddämpfen auf eine höhere Temperatur als dem Siedepunkt des Si $Cl_4$ eine Einwirkung beider zu erreichen.

## Einwirkung von Si $Cl_4$ auf geschmolzenes Na $NH_2$.

Da sowohl Si $Cl_4$ als auch Na $NH_2$ eine Erhitzung auf 150° und noch höher erforderten, mußte dem dadurch gesteigerten zerstörenden Verhalten beider, das sich bei Natriumamid hauptsächlich Glas und Porzellan, bei Si $Cl_4$ hauptsächlich Me-

tallen gegenüber geltend machte, bei der Auswahl des Materials für die Erhitzungsstelle entsprochen werden.

Am besten bewährte sich Platin. Ein Platinblech wurde so gebogen, daß es gleich einem Schiffchen Substanz aufnehmen und in das Erhitzungsrohr hineingeschoben werden konnte. Als solches diente ein schwer schmelzbares Glasrohr. Nach dem Einbringen der Substanz in das mit trocknem Wasserstoff gefüllte Rohr wurde durch Umschalten von Hähnen der Wasserstoff gezwungen, vor dem Eintritt ins Rohr durch ein mit $Si\,Cl_4$ beschicktes Kölbchen zu streichen und sich mit $Si\,Cl_4$ Dämpfen zu beladen.

Das Rohr wurde nun langsam erhitzt, wobei bis zu einer Temperatur von ca. 150° die Siliciumchloriddämpfe unabsorbiert entwichen. Sobald aber das Natriumamid ins Schmelzen kam, begann eine sichtbare, aber nicht sehr lebhafte Reaktion. Es traten weiße Dämpfe auf, die sich im kälteren Teil des Rohres sowie in der Vorlage kondensierten. Nach ca. 2stündigem Erhitzen kam die Masse ins Erstarren, sodaß mit dem Erhitzen aufgehört wurde.

Der Schiffcheninhalt bestand nach dem Erkalten aus einer porösen, zum Teil gesinterten, schmutzig weißen Masse, die stellenweise rote Flecken zeigte. Die Untersuchung ergab, daß sie äusserst unhomogen war, indem sie oberflächlich stark Silicium- und Chlorhaltig befunden wurde, im Innern dagegen unverändertes Amid einschloß. Außerdem hatte sie beträchtliche Mengen Platin von dem Platinblech aufgenommen. Die roten Flecken lösten sich leicht in Kalilauge unter Gasentwicklung und bestanden offenbar aus amorphem Silicium.

Das Sublimat war von salzigem, schwach ätzendem Geschmack und bestand aus Ammoniak, Chlor, Silicium und Natrium:

| | | |
|---|---|---|
| Cl | = | 47.51 % |
| $NH_3$ | = | 38,57 % |
| Si | = | 11,53 % |
| Na | = | 1,73 % |
| | | 99,34 % |

Es war seinem ganzen Verhalten nach ein Gemenge von Chlorammonium und Siliciumchloridammoniak.

Obiger Versuch lehrte, daß $Si\,Cl_4$ mit $Na\,NH_2$ wenig oberhalb des Schmelzpunktes des letzteren zu reagieren vermag, aber nicht in dem erwarteten Sinne, daß nämlich eine Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung entsteht, sondern es finden bei der Einwirkung beider weitgehende Zersetzungen statt, derart, daß aus dem Siliciumchlorid ein Teil des Siliciums in elementarer Form abgeschieden wird.

## Siliciumchlorid und Hydrazin.

### Einiges zur Darstellung des freien Hydrazins.

Das für folgende Versuche benötigte wasserfreie Hydrazin stellte ich mir selbst her nach der von Lobry de Bruyn angegebenen Methode, die darin besteht, daß Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd entwässert wird.

Das hierzu erforderliche Hydrazinhydrat wurde aus Hydrazinsulfat dargestellt. Dabei wurde das von Lobry de Bruyn[1]) angegebene Verfahren in folgender modifizierten Weise angewandt:

500 g Hydrazinsulfat wurden in $2^1/_4$ L. Wasser gelöst, in eine geräumige Porzellanschale gebracht und dazu eine Auflösung von 440 g K O H in 350 ccm Wasser in heißem Zustande langsam zufliessen lassen; dabei schied sich nur ein Teil des gebildeten Kaliumsulfats aus. Auf einem Gasofen wurde dann das Flüssigkeitsvolumen auf 2 Liter eingeengt,

1 Rec. trav. chim. Pays-Bas 15. 179.

mit dem gleichen Volumen 96 % Alkohol versetzt und das Kaliumsulfat abgenutscht. Das Filtrat wurde hierauf in einem großen Jenaer Kolben der fraktionierten Destillation unterworfen. Zunächst destillierte der Alkohol hinweg, worauf der Siedepunkt langsam stieg. Mit dem Steigen des Siedepunktes reicherten die überdestillierenden Anteile sich immer mehr mit Hydrazin an, bis bei 108° die Destillation unterbrochen und das nachträglich ausgeschiedene Kaliumsulfat, das am Schluß ein lästiges Stoßen verursachte, abfiltriert wurde. In einem kleineren Kolben wurde dann weiter destilliert bis 115°, worauf der Rest unter verminderten Druck destilliert wurde.

Die Fraktion von 98—108° war zu verdünnt, um sie durch fraktionierte Destillation zu konzentrieren; sie wurde deshalb auf Hydrazinsulfat verarbeitet.

Die zwischen 108 und 115° liegende Fraktion wurde, da sie ein Gehalt von 5.525 % Hydrazinhydrat zeigte, durch fraktionierte Destillation unter gewöhnlichem Druck auf höher als 115° siedende Anteile verarbeitet. Dabei wurden folgende Fraktionen isoliert, deren Gehalt an Hydrazinhydrat titrimetrisch bei Gegenwart von Methylorange mit $^1/_2$ n-Säure für konzentrierte und mit $^1/_{10}$ n-Säure für verdünnte Lösungen bestimmt wurde:

| Fraktion | Angew. Lös. | Verbr. an Säure | Gew. d. $N_2H_6O$ | Vol. % |
|---|---|---|---|---|
| 108—115° | 10 ccm | 44,2 $\frac{n}{2}$ H Cl | 0,5637 g | 5,525 % |
| 98—100° | „ | 14,9 $\frac{n}{10}$ „ | 0,0373 „ | 0,362 „ |
| 100—105° | „ | 28,6 $\frac{n}{10}$ „ | 0,0714 „ | 0,693 „ |
| 105—110° | „ | 34,5 $\frac{n}{2}$ „ | 0,4288 „ | 4,161 „ |
| 110—115° | „ | 118,6 $\frac{n}{2}$ „ | 1,4825 „ | 14,387 „ |

Der oberhalb 115° siedende Teil der wässerigen Hydrazinlösung wurde, wie schon gesagt, der fraktionierten Vakuumdestillation unterworfen. Bei 120

mm Druck begann die Flüssigkeit bei 61,5° zu sieden. Der zwischen 71 und 73° übergehende Anteil wurde zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins aufgefangen. Nachdem der Siedepunkt auf 73° gestiegen war, wurde die Destillation unterbrochen, da die Flüssigkeit ein zu starkes Stossen zeigte. Vorlauf und Rückstand wurden auf Hydrazinsulfat verarbeitet.

Einen wichtigen Faktor für das Gelingen der Darstellung des wasserfreien Hydrazins bildet das Bariumoxyd, ist doch Curtius, der vor Lobry de Bruyn den Versuch machte, freies Hydrazin aus Hydrazinhydrat durch Entwässern mit Bariumoxyd herzustellen, dieser mißlungen, weil er ein Bariumoxyd von geringer Güte benützte. Da Lobry de Bruyn nichts näheres über die Darstellung des letzteren angibt, möge hier darüber einiges gesagt sein:

Das Bariumoxyd wird am besten durch Erhitzen von Bariumnitrat dargestellt. Bei diesem Erhitzen kann man drei Stadien unterscheiden: im ersten Stadium gibt das Nitrat unter starkem Knistern und Umherschleudern der Krystalle das Krystallwasser ab, im zweiten entweicht unter heftigem Schäumen Stickoxyd, im dritten kommt die Masse ins Erstarren.

Das dritte Stadium soll möglichst rasch überschritten werden, da in ihm die stark alkalische Masse das Gefäßmaterial am meisten angreift.

Ein sehr wirksames und reines Produkt wurde auf folgende Weise erhalten: Ein hessischer Tiegel wurde zu $^1/_3$ mit feingepulverten Bariumnitrat gefüllt, dann bedeckt und in einem Gasgebläseofen zunächst bei abgestelltem Gebläse entwässert, hierauf rasch mit dem Gebläse bis zur Weißglut erhitzt. In einer viertel Stunde war diese erreicht. Der Tiegel wurde dann aus dem Ofen geholt und rasch abkühlen lassen. Das rasche Abkühlen hatte

den Zweck, die Bildungstemperatur des Bariumsuperoxyds möglichst schnell zu überschreiten.

Das auf diese Weise erhaltene Ba 0 war eine grünlich weiße, sehr poröse, mit Wasser sehr lebhaft reagierende Masse.

Das in Platingefäßen dargestellte Ba 0 zeigte einen großen Gehalt an Platin, der sich nach außen mit dunkelbrauner Farbe bemerkbar machte. Mit diesem platinhaltigen Ba 0 konnte kein wasserfreies Hydrazin gewonnen werden, wahrscheinlich weil das Platinoxyd oxydierend auf das Hydrazin einwirkte.

Bei der Darstellung des wasserfreien Hydrazins aus dem Hydrat wurde genau nach Lobry de Bruyn's Angaben[1]) verfahren, indem das Hydrat zunächst über einer größeren Menge, dann zur Entfernung der letzten Spur von Wasser über einer kleineren Menge von Ba 0 unter Druckverminderung abdestilliert wurde.

Das freie Hydrazin wurde so als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit gewonnen, die wegen der großen Neigung, Wasser anzuziehen, in dem Auffangröhrchen der gut verschlossenen, mit Wasserstoff gefüllten Brühl'schen Vorlage während der Zeit der Versuchsoperationen aufbewahrt wurde.

## Einwirkung von Hydrazin auf $Si\,Cl_4$.

Michaelis war der erste, der ein Abkömmling des Hydrazins, das Phenylhydrazin auf sein Verhalten gegenüber $Si\,Cl_4$ näher studierte. Allem Anschein nach ist noch nicht versucht worden, das

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas 13 (1894) 433
„ „ „ „ 15 179
Ber. 28. 4. 971
28. 4. 3085
29. 4. 770

freie Hydrazin selbst der Einwirkung des $SiCl_4$ zu unterwerfen.

Bei einem Vorversuch wurde Hydrazin in ein Reagenzgläschen gebracht und dazu $SiCl_4$ gegeben; es entstand eine so heftige Reaktion, daß das Glas sprang und ein großer Teil des Reaktionsproduktes aus dem Glas geschleudert wurde.

Der Versuch lehrte, daß beide Körper in verdünntem Zustande zur Einwirkung gelangen mußten.

Das Hydrazin ist in den meisten organischen Lösungsmittel unlöslich. Die bekanntesten Lösungsmittel für Hydrazin der Alkohol und seine Homologen sind nicht indifferent gegen Siliciumchlorid.

In Ermanglung eines Lösungsmittel wurde daher versucht, das Hydrazin als Suspension in einer indifferenten Flüssigkeit auf eine Lösung von Siliciumchlorid einwirken zu lassen. Als solche indifferente Flüssigkeit eignete sich am besten reines und mit Natrium getrocknetes Benzol. Wurde Hydrazin mit diesem zusammengebracht, so entstand eine sehr beständige, milchig-weiße Emulsion. Auf diese wurde eine Lösung von Siliciumchlorid in Benzol einmal bei Ueberschuß von Siliciumchlorid, das andere mal bei Ueberschuß von Hydrazin einwirken lassen.

Im ersten Falle wurde eine Lösung von ca. 20 g Siliciumchlorid in ca. 200 ccm Benzol in einem Erlmeyerkolben, der durch einen mit Chlorkalziumröhrchen versehenen Stöpsel verschlossen werden konnte, mit einer Suspension von ca 10 g Hydrazin in 300 ccm Benzol zusammengebracht. Unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit trat ohne Gasentwicklung eine Reaktion ein, bei welcher ein zum Teil voluminöser, zum Teil kompakter Niederschlag an den Boden des Gefäßes sich absetzte. Die übergehende, überschüssige $SiCl_4$ enthaltende Flüssigkeit wurde abgegossen, der Niederschlag

3—4 mal mit wasserfreiem Benzol dekantiert und hierauf auf ein Asbestfilter gebracht, wo er in trocknem Wasserstoffstrom mit Benzol gewaschen und getrocknet wurde. Die dazu benützte Apparatur war die gleiche, wie sie für die Filtration und Trocknung des $Si\,Br_4\,6\,NH_3$ benutzt wurde.

Da der Niederschlag eine zu kompakte Form annahm, gelang es nicht, auf diese Weise das eingeschlossene Benzol vollständig zu entfernen. Doch konnte durch rasches Aufpressen des Niederschlags auf einen Tonteller und Aufbewahren desselben über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator ein vollständig benzolfreies Produkt erhalten werden.

Um die Einwirkung von $Si\,Cl_4$ auf Hydrazin bei Ueberschuß des letzteren kennen zu lernen, wurden 20 g Hydrazin in einem Liter Benzol suspendiert und zu dieser Suspension eine Lösung von 10g Siliciumchlorid in 100 ccm Benzol gegeben. Es schied sich ein weißer, ziemlich kompakter Niederschlag ab, der mehrere Male mit Benzol dekantiert und dann in einer Wasserstoffatmosphäre mit Benzol ausgewaschen wurde. Der Niederschlag hielt mit großer Hartnäckigkeit Hydrazin fest, das wegen seiner Unlöslichkeit im Benzol nicht von diesem hinweggewaschen werden konnte. Doch gelang die Entfernung des Hydrazins leicht durch mehrtägiges Stehenlassen des Produkts über konz. Schwefelsäure im Vakuumexsikkator.

Die Analyse hatte nun zu ergeben, ob in beiden Fällen das gleiche Produkt entstanden war.

## Analyse der Produkte der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Hydrazin.

Da bei der Einwirkung von Siliciumchlorid auf Hydrazin keine Gasentwicklung stattfand, mußten

beide Körper in glatter Weise miteinander reagiert haben unter Bildung eines Additions- oder Substitutionsprodukts. Weder bei Ueberschuß von Siliciumchlorid noch bei Ueberschuß von Hydrazin war bei der Einwirkung beider ein Produkt in Lösung gegangen, sodaß als Bildungskörper nur der Niederschlag in Betracht kam.

Eine Untersuchung desselben ergab, daß er leicht von Wasser zersetzt wurde unter Bildung von Kieselsäure, Hydrazinhydrat und salzsaurem Hydrazin.

Offenbar enthielt das Produkt mehr Hydrazin als der bei der Zersetzung auftretenden Salzsäure entsprach; denn sonst hätte bei der Zersetzung kein Hydrazinhydrat auftreten können.

Die quantitative Analyse hatte sich demnach auf die Bestimmung von Silicium, Chlor, Gesamthydrazin und freier Base zu erstrecken.

### Bestimmung des Siliciums.

Es wurde die Eigenschaft der Substanz zu Grunde gelegt, beim Erhitzen an der Luft sich vollständig zu zersetzen, unter quantitativen Zurücklassung des Siliciums als Kieselsäure.

### Bestimmung des Chlors.

Da die Gegenwart von Kieselsäure die gewichtsanalytische Methode etwas kompliziert hätte, wurde mit Vorteil die Vollhardt'sche massanalytische Bestimmung angewandt, die als Massflüssigkeiten $^1/_{10}$ n-Silbernitrat- und $^1/_{10}$ n-Rhodanammoniumlösung, als Indikator Eisenammoniakalaun vorschreibt.

### Bestimmung des Gesamthydrazins.

Für die Bestimmung des Hydrazins sind zahlreiche Methoden, sowohl titrimetrische wie gasvolumetrische ausgearbeitet worden, die alle auf dem

starken Reduktionsvermögen des Hydrazins beruhen.

Eine bequem auszuführende gasvolumetrische Methode wurde von Petersen[1]) angegeben und besteht darin, daß Hydrazin durch Kochen mit Fehling'scher Lösung oxydiert wird zu Stickstoff, der aufgefangen und gemessen wird. Petersen empfiehlt einen abgeänderten Schulze-Tiemann'schen Apparat, in dem nur das absteigende, zum Nitrometer führende Rohr beibehalten wird. Durch eine Bohrung des Kautschuckstopfens wird mittels eines Glasstabes die Substanz in einem Gläschen eingeführt, nachdem durch längeres Kochen der Fehling'schen Lösung die Luft vollständig aus dem Apparat verdrängt worden ist. Da das längere Kochen der Fehling'schen Lösung mit starkem Stossen und teilweiser Zersetzung verbunden ist, wurde versucht, die Verdrängung der Luft durch Kochen mit Wasser vorzunehmen. Es wurde dies dadurch möglich, daß der Schultze-Tiemann'sche Apparat in seiner ursprünglichen Form beibehalten wurde. Durch eine Bohrung im Kautschuckstopfen konnte in ähnlicher Weise wie vorhin die Substanz eingeführt werden. Zuerst wurde die Luft durch längeres Kochen mit Wasser verdrängt, nach dem Abkühlen des Apparats Fehling'sche Lösung in das Zersetzungskölbchen gesaugt und dann die Substanz eingeführt. Die Zersetzung war in einigen Sekunden beendigt.

Diese Kombination des Petersen mit dem Schultze-Tiemann'schen Apparat hatte weiter den Vorteil, daß bei nicht ausreichender Fehling'scher Lösung diese zu jeder Zeit nachgesaugt werden konnte.

Da nicht das ganze Gläschen mit Substanz angefüllt werden konnte, wurde eine Korrektur von $^1/_{10}$ ccm angebracht.

1) Zeitschr. anorg. Chem. 5 (1894) 1
Bericht 26. (1893) 1019 Ref.

Die auf diese Weise erhaltenen Resultate stimmten ziemlich gut überein.

## Bestimmung der freien Base.

Die Bestimmung der freien Base wurde nach dem Zersetzen der Substanz mit Wasser in einfacher Weise durch Titrieren mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange als Indikator ausgeführt

## Analysen.

1. Analyse des bei überschüssigem $SiCl_4$ hergestellten Körpers.

### Si-Bestimmung.

0,2134 g Subst. gaben 0,0335 g $SiO_2$ entspr. 9,30 % Si
0,1841 g „ „ 0,0359 g „ „ 9,18 „
Mittel: 9,24 % Si

### Cl-Bestimmung

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $NO_3$ Lös. | % Cl |
|---|---|---|
| 0,1293 g | 17,2 ccm | 47,24 |
| 0,1610 g | 21,6 ccm | 47,48 |
| | | Mittel: 47,36 % Cl |

### Gesamthydrazin-Bestimmung.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Subst. | 0,0695 g | 0,0550 g | 0,0514 g |
| Entw. N | *29,2* ccm 15,5 ° | *23,3* ccm $^b/_{16}$ ° | *22,7* ccm $^b/_{16}$ ° |
| Barom. | 714 mm $^b/_{17}$ ° | 714 mm $^b/_{17}$ ° | 714 mm $^b/_{17}$ ° |
| Red. „ | 712 mm | 712 mm | 712 mm |
| N | 0,0259 g | 0,0206 g | 0,0192 g |
| Hydr. | 42,60 % | 42,05 % | 43,52 % |

Mittel: 42,73 %

Bestimmung der freien Base.

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | % $N_2H_4$ |
|---|---|---|
| 0,0691 g | 8,7 ccm | 20,06 |
| 0,0591 g | 7,2 „ | 19,45 |
| | | Mittel: 19,76 % $N_2H_4$ |

Zusammensetzung der Substanz:

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 9,24 % |
| Cl | = | 47,36 % |
| $N_2H_4$ | = | 42,73 % |
| | | 99,33 % |

Daraus berechnet sich das Verhältnis:

$$Si : Cl : N_2H_4 = 1 : 4{,}101 : 4{,}098 = 1 : 4 : 4$$

Das Verhältnis von Silicium zur freien Base findet man zu : 1 : 1,895 oder 1 : 2

In dem analysierten Produkt hat man es also mit einem Körper von der Formel $Si\,Cl_4\,4\,N_2H_4$ zu tun, aus dem durch Behandeln mit Wasser zwei Moleküle freien Hydrazins abgespalten werden.

2. Analyse des bei überschüssigem Hydrazin dargestellten Körpers:

Si-Bestimmung.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 0,0691 g Subst. | gaben | 0,0136 g $SiO_2$ | entspr. | 9,25 % Si |
| 0,0523 g „ | „ | 0,0106 g „ | „ | 9,53 „ |
| | | | Mittel: | 9,39 % Si |

Cl-Bestimmung.

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Ag $NO_3$ Lös. | % Cl |
|---|---|---|
| 0,0612 g | 8.0 ccm | 46,32 % Cl |
| 0,0591 g | 7,8 ccm | 45,92 |
| | | Mittel: 46,12 % Cl |

Hydrazin-Bestimmung.

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Subst. | 0,0592 g | 0,0564 g | 0,0612 g |
| Entw. N | 20,2 ccm $b_{17}$ ° | 19,6 ccm $b_{17,5}$ ° | 21,2 ccm $b_{17}$ ° |
| Barom. | 715,5 mm $b_{16,5}$ ° | 715,5 mm $b_{16,5}$ ° | 715,5 mm $b_{16,5}$ |
| Red. Barom. | 713,5 „ | 713,5 „ | 713,5 „ |
| G N | 0,0224 g | 0,0217 g | 0,0235 g |
| % $N_2H_4$ | 43,14 % | 43,93 % | 43,82 % |

Mittel: 43,63 % $N_2H_4$

Zusammensetzung des analysierten Körpers.

| | | |
|---|---|---|
| Si | = | 9,39 % |
| Cl | = | 46,12 % |
| $N_2H_4$ | = | 43,63 % |
| | | 99,14 % |

Bestimmung der freien Base.

| Subst. | Verbr. an $^1/_{10}$ n-Säure | % $N_2H_4$ |
|---|---|---|
| 0,0691 g | 9,3 ccm | 21,63 |
| 0,0652 g | 8,1 ccm | 19,88 |
| | | Mittel: 20,76 % $N_2H_4$ |

Für die molekulare Zusammensetzung des analysierten Produkts gilt: Si : Cl : $N_2H_4$ = 1 : 3,935 : 4,124 = 1 : 4 : 4

Die Analysenergebnisse sagen uns also, daß bei der Einwirkung von Hydrazin auf Siliciumchlorid, sowohl bei Ueberschuß von Siliciumchlorid als auch bei Ueberschuß von Hydrazin ein und derselbe Körper, nämlich das Siliciumschloridtetrahydrazin Si $Cl_4$ 4 $N_2H_4$ entsteht.

Es fragte sich nun, ob in diesem Produkt ein Gemenge von einer Siliciumstickstoffwasserstoffverbindung mit salzsaurem Hydrazin oder ein einheitlicher Körper vorlag.

Von der Annahme ausgehend, daß man es mit einem Gemenge zu tun hatte, wurde versucht, durch Behandeln des Produkts mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln einen der beiden Bestandteile hinwegzulösen, jedoch mit negativem Erfolg.

Durch Extraktion des Produkts mit heißem absolutem Alkohol konnte zwar ein Teil des Hydrazinbichlorhydrats hinweggelöst werden, doch wurde bei dieser Operation eine teilweise Zersetzung des Produktes nicht vermieden.

Auf diese Weise gelang es also nicht, die Natur des dargestellten Körpers zu erkennen. Doch wurde diese Erkenntnis mit Hilfe des Mikroskops möglich gemacht.

Bei 180facher Vergrößerung sah man deutlich zweierlei Körper. Der eine erschien in nadelförmigen, doppelbrechenden Krystallen, der andere in rundlichen amorphen Partien. Beiden kam die Eigenschaft zu, sehr rasch zu zerfliessen. Die feinen zerfließlichen Nadeln wurden mit Hydrazinbichlorhydrat, das für diese Zwecke frisch dargestellt wurde, identifiziert. Da beide Körper in ungefähr gleicher Menge vorhanden waren, so kann man die Erklärung für diese Erscheinung dadurch geben, daß man das Ganze für ein Gemenge von Hydrazinbichlorhydrat mit einem hydrazinsubstituierten Siliciumchlorid hält:

$$Si\,Cl_4\,4N_2H_4 = Si\,(N_2H_2)_2 + 2N_2H_6Cl_2$$

Das beigemengte Substitutionsprodukt kann man sich so konstituiert denken:

Da es nicht gelang, diesen Körper zu isolieren, so sollen hier die Eigenschaften des Produkts, so wie es erhalten wurde, angeführt sein.

## Eigenschaften des Siliciumchloridtetrahydrazins.

Das $Si\ Cl_4\ 4\ N_2H_4$ war ein weißes, sich rauh anfühlendes, aus gröblich konglomerierten Körnern bestehendes Pulver.

Dieses Pulver erwies sich als äusserst hygroskopisch. Wurde es in einem Uhrgläschen längere Zeit an der Luft stehen gelassen, so verwandelte es sich zunächst in eine sirupöse Masse, die dann allmählich zu einem Gemenge von Nadeln des salzsauren Hydrazins und amorpher Kieselsäure eintrocknete.

Durch Behandeln mit Wasser wurde es rasch zersetzt unter Bildung von Kieselsäure, Hydrazinbichlorhydrat und Hydrazinhydrat, entsprechend der Gleichung:

$$Si\ Cl_4\ 4\ N_2H_4 + 6\ H_2\ 0 = Si\ (0H)_4 + 2\ N_2H_60 + 2\ N_2H_6\ Cl_2$$

Beim Erhitzen an der Luft fand unter Entwicklung weißer Dämpfe vollständige Zersetzung statt, indem schließlich nur Kieselsäure zurückblieb.

---